

***Journal für praktische
Chemie***

Tome 141/142

Volume 89

***Berlin* 1934-35**

JOURNAL
FÜR
PRAKTISCHE
C H E M I E

GEGRÜNDET

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN

FORTGESETZT VON

HERMANN KOLBE UND E. VON MEYER

B A N D 2 4 9



1 9 3 4

LEIPZIG / VERLAG VON JOHANN AMBROSIOUS BARTH

CPm 127

JOURNAL
FÜR
PRAKTISCHE
CHEMIE



NEUE FOLGE

HERAUSGEGEBEN VON

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

GESCHÄFTSFÜHRENDER HERAUSGEBER

PROF. DR. B. RASSOW
LEIPZIG

BAND 141

MIT 45 FIGUREN IM TEXT



1 9 3 4

LEIPZIG / VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH

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

Printed in Germany

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig



Inhalt zu Band 141

(Neue Folge)

Heft 1—2

(14. September 1934)

	Seite
100 Jahre Journal für praktische Chemie. Von J. Brecht, A. Darapsky, H. Meerwein, P. Pfeiffer u. B. Rassow	1
Mitteilung aus dem Chemisch-technischen Laboratorium der Technischen Hochschule München. Hans Th. Bucherer und Viktor A. Lieb: Über die Bildung substituierter Hydantoine aus Aldehyden und Ketonen. Synthese von Hydantoinen. II. Mitteilung	5
Mitteilung aus dem Organisch-chemischen Institut der Deutschen Technischen Hochschule in Prag (Vorstand: Prof. Dr. Wenzel). Hugo Pohl: Über den Einfluß der Doppelbindung in α, β -ungesättigten fettaromatischen Dicarbonsäuren auf die Verseifungsgeschwindigkeit ihrer Ester. Mit 3 Figuren	44
Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn. W. Dilthey und F. Dahm: Phenyl-dibenzoxanthenylhydroperoxyde. (Pyreniumverbindungen, XXII)	61

Heft 3—4

(9. Oktober 1934)

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn. W. Dilthey, Ferd. Quint und F. Dahm: Die Konstitution der Phenylbenzoxanthene und des β -Benzoxanthons. (Pyreniumverbindungen, XXIII)	65
S. P. Makarow, Moskau: Über den Mechanismus der Kondensation aromatischer Oxyaldehyde mit Nitromethan in Gegenwart organischer Basen	77
Hermann Eichler, Sternberg in Mähren: Ein neues Verfahren zur Herstellung des Resazurins	91

	Seite
Mitteilung aus dem Organischen Laboratorium der Technischen Hochschule Stockholm.	
Bror Holmberg: Aromatische Alkohole und Thio- glykolsäure.	98

Heft 5—8

(7. November 1934)

Mitteilung aus den Chemischen Laboratorien der Universität und der Technischen Hochschule zu Helsingfors.	
John Palmén: Über die Einwirkung von Natriumhypo- bromit auf Dimethylpinakole	113
Mitteilungen aus dem Chemischen Institut der Universität Marburg.	
Hans Meerwein und Wilhelm Pannwitz: Die Mole- külverbindungen des Borfluorids mit dem Wasser, den Alkoholen und den organischen Säuren . . .	123
Hans Meerwein und Dieter Vossen: Synthesen von Ketonen und β -Diketonen mit Hilfe von Borfluorid	149
Arno Müller, Genf: Die Viscosität, Oberflächenspannung und das capillariskopische Verhalten der ätherischen Öle. Mit 42 Figuren	167
Mitteilung aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Dresden.	
Wilhelm Steinkopf und Rolf Hübner: Über aro- matische Sulfofluoride. III. Mitteilung	193
Mitteilung aus dem Laboratorium für anorganische und analytische Chemie der Universität in Cluj (Klausenburg), Rumänien.	
G. Spacu und M. Kuraš: Über einige neue Brenz- katechinkomplexsalze und ihre Konstitution . . .	201
Mitteilungen aus dem Chemischen Institut der Universität zu Breslau.	
Heinrich Biltz: 1. Die Einwirkung von Essigsäure- anhydrid auf Harnsäureglykole und ihre Äther. Ein- führung in die folgenden Abhandlungen	218
Heinrich Biltz und Lotte Loewe: 2. Über die Ein- wirkung von Essigsäureanhydrid auf Harnsäure- glykole und ihre Äther, I. (1,3-, 3,7-, 7,9-Di- methyl-harnsäure; 7,9-Diäthyl-harnsäure)	225

Heft 9—12

(4. Dezember 1934)

Mitteilungen aus dem Chemischen Institut der Universität zu Breslau.	
Heinrich Biltz und Lotte Loewe: 3. Acetylierung und Äthylierung von 1,9-Dimethyl-spirodihydantoin und anschließende Versuche	241

	Seite
Heinrich Biltz und Lotte Loewe: 4. Über die Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Harnsäureglykole und ihre Äther, II. (9-Methyl-harnsäure)	246
Heinrich Biltz und Lotte Loewe: 5. Über die Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Harnsäureglykole und ihre Äther, III. (3,9-Dimethyl-harnsäure)	268
Heinrich Biltz und Lotte Loewe: 6. Neue Abbauten von Allantoinen	284
Mitteilung aus der Organischen Abteilung des Chemischen Institutes der Universität Rostock.	
Friedrich Schenck: Darstellung der α -(o-Nitrobenzal)- β -benzal-propionsäure und der α -Benzal- β -(o-nitrobenzal)-propionsäure	299
Mitteilung aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Dresden.	
Wilhelm Steinkopf, Siegfried Schmidt und Herbert Penz: Zur Kenntnis organischer Arsenverbindungen, XVII. Über ein polymeres Phenylarsinoxyd und über Reaktionen der m-Phenylendiarsinsäure	301
Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn.	
W. Dilthey und Ferd. Quint: 2,8-Benzoxanthon und 9-Phenyl-2,8-benzoxanthenol. [Pyreniumverbindungen, XXIV]	306
Mitteilung aus dem Laboratorium für Organische Chemie der Universität Cluj (Rumänien).	
Ioan Tănăsescu und Tului Simonescu: Über Oxytriphenylmethane. Kondensierung arylischer Aldehyde mit Phenolen unter Einwirkung der Phosphorsäure	311
Mitteilung aus dem Laboratorium des Versuchswerkes „A“ des Trustes für seltene Metalle zu Moskau.	
A. P. Snessarew: Quantitative spektroskopische Schnellbestimmungsmethode der Metalle. I. Mitteilung: Lithiumbestimmung	327
Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn.	
W. Dilthey, O. Trösken, K. Plum und W. Schommer: Eigenfarbe und Halochromie einiger tiefarbiger, aromatischer Fünfringketone. (Heteropolare, XXV)	331
Mitteilung aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Darmstadt.	
K. Kunz, H. Weidle und K. Fischer: Über die Harzbestandteile des Ammoniakums (I. Mitteilung)	350





100 Jahre Journal für praktische Chemie

Otto Linné Erdmann wurde im Jahre 1827 zum Professor der technischen Chemie an der Universität Leipzig ernannt. In den Jahren 1828–1833 gab Erdmann teils allein, teils zusammen mit F. W. Schweigger-Seidel und Rich. F. Marchand das „Journal für technische und ökonomische Chemie“ heraus. Dieses wandelte er im Jahre 1834 in das „Journal für praktische Chemie“ um, das somit jetzt auf eine hundertjährige Erscheinenszeit zurückblicken kann.

Durch den Titel deutete Erdmann an, daß das „Journal“ Berichte über praktische, also über im Laboratorium oder in der Technik ausgeführte Arbeiten bringen sollte. Das war von großer Bedeutung in einer Zeit, da in Deutschland noch in weitem Umfang die naturphilosophischen Lehren von Hegel und Schelling herrschten, also eine Zeit, von der Liebig schreibt: „Auch ich habe diese an Worten und Ideen so reiche, an wahrem Wissen und gediegenen Studien so arme Periode durchlebt; sie hat mich um zwei kostbare Jahre meines Lebens gebracht.“

In der ersten Periode des „Journals“, die die Bände 1 bis 108 (1834–1869) umfaßt, und in der zeitweise Prof. R. F. Marchand-Halle, jahrzehntelang Prof. G. Werther-Königsberg, als Mitherausgeber zeichneten, wurden neben Originalaufsätzen deutscher Forscher zahlreiche Übersetzungen und Referate abgedruckt. Die Arbeiten der Chemiker aller Länder sind so vollständig wiedergegeben, daß das „Journal“ zu jener Zeit eine ähnliche Stellung einnahm wie gegenwärtig das „Zentralblatt“.

Nachdem Erdmann im Jahre 1869 gestorben war, übernahm Hermann Kolbe die Schriftleitung des „Journals.“ Kolbe hatte sich als hervorragender Forscher auf dem

Gebiet der Begründung der Konstitution der organischen Verbindungen erwiesen; im Jahre 1865 war er als Professor der Chemie an die Universität Leipzig berufen worden und hatte hier ein für lange Zeit mustergültiges Unterrichts- und Forschungslaboratorium erbaut. Die Arbeiten seiner zahlreichen Schüler aus dem In- und Ausland bildeten den Grundstock des Publikationsstoffes der „Neuen Folge“ des „Journal für praktische Chemie“, die vom Jahre 1870 an herauskam. Viele jener Mitarbeiter haben, auch nachdem sie sich selbständig gemacht hatten, das „Journal“ regelmäßig für die Bekanntgabe ihrer Untersuchungen benutzt.

Mit der „Neuen Folge“ hörte der Abdruck von Referaten und Übersetzungen auf. Dagegen benutzte Kolbe das „Journal“ zur Veröffentlichung seiner polemischen Aufsätze, in denen er sich mit der damals zur Herrschaft gelangenden Strukturchemie und ihren Verfechtern: A. Kekulé, J. Wislicenus, A. v. Baeyer u. a. m. auseinandersetzte. Zwar hatte Kolbe selbst das meiste dazu getan, um die Radikale der chemischen Stoffe durch die von ihm neu belebte Radikaltheorie in immer kleinere Bestandteile aufzulösen, machte aber den daraus sich notwendig ergebenden Schritt des Zurückgehens auf die Elementaratome nicht mit. Entsprechend seiner impulsiven Natur sind diese Kritiken vielfach reichlich scharf ausgefallen; und als nun gar J. H. van't Hoff seine „Chemie im Raume“ herausgab, kannte Kolbes Empörung über diesen vermeintlichen Rückfall in die durch die Experimentalchemie glücklich überwundene Naturphilosophie keine Grenzen. Aber alle jene, z. T. noch jetzt sehr lesenswerten Aufsätze waren nur diktiert von der Sorge um seine geliebte Wissenschaft, die Chemie.

Dieser hat denn auch das „Journal“ eifrig gedient. Von Forschern, die in dieser Zeitschrift regelmäßig publizierten, seien hier nur genannt: C. W. Blomstrand, E. Carstanjen, A. Claus, E. Drechsel, R. Fresenius, A. Geuther, F. Goppelsröder, P. Griess, P. Jannasch, S. M. Jørgensen, W. Ostwald, S. Reformatzki, A. S. Saytzeff, F. Stohmann, J. Thomsen, J. Tröger, A. Weddige.

Bei den Herausgeberarbeiten wurde Kolbe seit 1879 durch seinen Schüler Ernst v. Meyer unterstützt, der nach Kolbes Tod im Jahre 1884 die Redaktion allein übernahm. Ernst v. Meyer pflegte sorgsam die Beziehungen zu den schon genannten Mitarbeitern, von denen allerdings diejenigen dem „Journal“ untreu wurden, die eigene Zeitschriften gründeten („Zeitschrift für analytische Chemie“ durch R. Fresenius, „Zeitschrift für physikalische Chemie“, von W. Ostwald begründet). An deren Stelle traten als Autoren des „Journal“ zahlreiche jüngere Forscher, von denen hier nur genannt seien: E. Beckmann, J. Bredt, P. Claessen, Th. Curtius, A. Darapsky, K. Elbs, J. Bertram, O. Fischer, Fr. Foerster, Guldberg u. Waage, P. Klason, N. Mentschutkin, A. Michael, M. Nencki, H. Ost, C. Willgerodt.

37 Jahre lang hatte Ernst v. Meyer das „Journal“ betreut, als am 11. April 1916 der Tod seinem Wirken ein Ziel setzte. Auf den Rat von Th. Curtius, als einem der bedeutendsten Mitarbeiter des „Journal“ wurde nunmehr ein Redaktionsausschuß gebildet. Diesem gehörten ursprünglich J. Bredt, Th. Curtius †, A. Darapsky, K. Elbs †, O. Fischer †, Fr. Foerster † und B. Rassow an. An die Stelle der infolge Ablebens Ausgeschiedenen traten später P. Pfeiffer und H. Meerwein in das Kollegium. Die Geschäfte der Redaktion besorgte ursprünglich A. Darapsky, und seit dem Jahre 1921 B. Rassow.

Schon die Zusammensetzung des Ausschusses zeigt, daß im „Journal“ zwar die experimentelle organische Chemie den Hauptteil des Publikationsstoffes bildet, daß aber auch Aufsätze aus dem Gebiete der anorganischen, physikalischen und technischen Chemie und besonders aus den zugehörigen Grenzgebieten gern aufgenommen werden. Nach wie vor haben wir die Freude, daß zahlreiche hervorragende Forscher Deutschlands und des Auslandes das „Journal“ bei der Veröffentlichung der Ergebnisse ihrer eigenen und ihrer Schüler Arbeiten in erster Linie berücksichtigen. An Publikationsstoff hat es nie gefehlt. So mancher Autor hat wochenlang warten

müssen, bis sein Aufsatz abgedruckt werden konnte. Dieser Zustand hat sich aber neuerdings gebessert, seitdem infolge der Klagen über den zu großen Umfang und die zu hohen Preise der deutschen naturwissenschaftlichen und medizinischen Literatur die Herausgeber verpflichtet wurden, auf größtmögliche Knappheit des Textes der einzelnen Aufsätze zu dringen. Das bringt zwar für die Herausgeber und Autoren viele und meist unerfreuliche Arbeit mit sich. Aber der Erfolg hat das Vorgehen der in diesem Falle maßgebenden Instanzen durchaus gerechtfertigt. Die Knappheit des Textes, der sich die Forscher bei der Niederschrift ihrer Ergebnisse befeißigen müssen, kommt nicht nur der Beschleunigung der Publikation, sondern auch der Lesbarkeit der Aufsätze zugute.

Das „Journal für praktische Chemie“ hat sich 100 Jahre hindurch als ein unentbehrliches Glied der deutschen chemischen Literatur bewährt. Wir Chemiker schulden der Verlagsbuchhandlung Johann Ambrosius Barth lebhaften Dank dafür, daß sie das „Journal“ so sorgfältig betreut und auch in schweren Zeiten durchgehalten hat. Ist es doch bei der Fülle und dem Umfang der praktischen Arbeiten, die in den Laboratorien geleistet werden, unbedingt notwendig, daß neben „Liebigs Annalen“ eine zweite selbständige Zeitschrift existiert. Das „Journal“ trägt aber auch wesentlich dazu bei, die Weltgeltung der deutschen chemischen Literatur zu stützen. Zahlreiche ausländische Forscher rechnen es sich zur Ehre an, im „Journal“ in deutscher Sprache zu publizieren.

Möge das „Journal“ in dem zweiten Jahrhundert seines Erscheinens seine Stellung nicht nur behaupten, sondern kräftig weiter wachsen, blühen und gedeihen!

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

Mitteilung aus dem Chemisch-technischen Laboratorium der Technischen
Hochschule München

Über die Bildung substituierter Hydantoine aus Aldehyden und Ketonen

Synthese von Hydantoinen

(II. Mitteilung)

Von Hans Th. Bucherer und Viktor A. Lieb

(Eingegangen am 15. März 1934)

Theoretischer Teil

Die vorliegende Arbeit bildet eine Fortsetzung der Untersuchungen über die Einwirkung von Ammoniak und Kohlensäure, Ammoniak und Schwefelkohlenstoff, Ammoncarbonat und einigen anderen Ammoniakderivaten auf α -Oxynitrile und α -Aminonitrile, sowie über die Einwirkung von Cyankali und Ammoncarbonat bzw. von Blausäure und Ammoncarbonat auf Aldehyde und Ketone.

Nachdem es Bucherer und Steiner¹⁾ gelungen ist, die Konstitution der nach der neuen Methode entstehenden Körper aufzuklären, ergab sich, daß bei der Einwirkung von Ammoncarbonat auf die Cyanhydrine und ebenso bei der Einwirkung von CO_2 auf die Aminosäurenitrile in guter, bisweilen sogar vorzüglicher Ausbeute die bisher meist schwer zugänglichen, am γ -C-Atom substituierten Hydantoine entstehen.

Schwieriger gestalten sich hierbei im allgemeinen die Synthesen der einfach substituierten Hydantoine aus Aldehydcyanhydrinen. Bucherer und Steiner hatten das Phenylhydantoin aus Benzaldehyd-cyanhydrin nur in mäßiger Ausbeute erhalten. Wie denn überhaupt die Abkömmlinge der

¹⁾ Vgl. Bucherer u. Steiner, dies. Journ. [2] 140, 291 (1934).

Aldehyde schon in der ersten Phase der Reaktion vielfach eine andere Richtung einschlagen. Es ist uns aber geglückt, durch Abänderung der Versuchsbedingungen die Reaktion auch bei Aldehyd-cyanhydrinen in dieselben Bahnen wie bei Derivaten der Ketone zu leiten.

Fußend auf den hier kurz skizzierten Ergebnissen von Bucherer und Steiner versuchten wir nun eine Erweiterung dieser recht interessanten Reaktionen in verschiedenen Richtungen.

Zunächst wurde das von Bucherer und Steiner angegebene Verfahren der Einwirkung von festem Ammoncarbonat auf die rein dargestellten Cyanhydrine oder von CO_2 auf die Aminonitrile verschiedentlich abgeändert.

Was das Reaktionsmedium betrifft, so sind die Hydantoine in der Regel in 50prozent. Alkohol, besonders in der Wärme, löslich; die einfacheren Hydantoine sind auch in kochendem Wasser löslich, und zwar zum Teil recht gut, wie das Dimethyl-, das Methyläthyl-hydantoin und andere. Auch solche mit aromatischen bzw. hydroaromatischen Substituenten ließen sich teilweise aus Wasser umkrystallisieren. Die Eigenschaft der Hydantoine, sich aus Lösungen langsam, oft erst nach längerem Stehen, dann aber gut krystallisiert abzuscheiden, entspricht den nahen Beziehungen dieser Harnstoffderivate zu den α -Aminosäuren. Trotzdem wurde im allgemeinen reines Wasser als Lösungsmittel bei der Synthese vermieden, da sich die Mischung aus gleichen Teilen Wasser und Alkohol in bezug auf Ausbeute und Verlauf der Reaktion besser bewährte. Inwieweit sich Wasser bei einer allenfalls in Frage kommenden technischen Durchführung der Reaktion verwenden ließe, sei dahingestellt. Auch reiner Alkohol kommt praktisch nicht in Frage, schon wegen seines geringen Lösungsvermögens für das verwendete Ammoncarbonat.

Von sonstigen Lösungsmitteln wurden Äther und Ligroin versucht, und zwar auf Grund der Untersuchungen von Bucherer und Grolé¹⁾ über den Einfluß des Mediums auf die Bildung von Nitrilen arylierter Glycine aus Aldehyden

¹⁾ Bucherer und Grolé, Ber. 39, 986ff., vgl. besonders S. 1013 (1906).

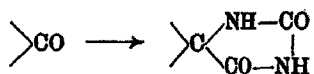
und Ketonen, aus denen hervorgeht, daß diese Reaktion in Ligroin die besten Ausbeuten und die reinsten Produkte liefert, aber auch in dem gleichfalls indifferenten Benzol, sowie in Äther mit gutem Erfolg verläuft. Zur Hydantoindarstellung in Äther und Ligroin wurden verschiedene Cyanhydrine, wie die aus Aceton, Methyläthylketon, Cyklohexanon und andere verwandt, und es zeigte sich, daß alle Cyanhydrine, die in 50prozent. Alkohol mit Ammoncarbonat zu Hydantoin kondensiert werden können, in Ligroin und Äther in gleicher Weise reagieren. Bei längerem Stehen erfolgt diese Reaktion schon bei Zimmertemperatur; allerdings trat oft, besonders in Ligroin, eine mit ziemlich starker Braunfärbung verbundene Nebenreaktion auf, durch die das Endprodukt verschmiert und die Ausbeute verschlechtert wurde, da umständliche Reinigungsprozesse nötig waren, so daß diese Methode zugunsten der Darstellung in 50prozent. Alkohol aufgegeben wurde.

Einen Schritt weiter gingen wir mit unseren Versuchen zur Gewinnung der Hydantoine unmittelbar aus ihren Bausteinen, den Ketonen, Blausäure bzw. Cyankali und Ammoncarbonat. Auch hier wurden, neben 50prozent. Alkohol, Äther und Ligroin als Medium benutzt. Zusammenfassend kann in bezug auf das Medium, in dem die Bildung der Hydantoine aus Cyanhydrinen und Ammoncarbonat oder Aminonitrilen und Kohlensäure stattfindet, gesagt werden, daß sich nach eingehenden Versuchen bisher 50prozent. Alkohol am besten bewährt hat.

Einer Steigerung der Temperatur über 50—60° hinaus ist insofern ein Ziel gesetzt — wenigstens was das Arbeiten im offenen Gefäß betrifft, — als das verwendete Ammoncarbonat schon bei etwa 60° dissoziiert. Bei Verschiebung der Reaktionstemperatur nach unten tritt, wie zu erwarten, Verlangsamung der Reaktion ein; jedoch findet auch bei gewöhnlicher Temperatur ein merklicher Umsatz statt. Eine Beschleunigung der Reaktion durch Temperaturerhöhung, beim Arbeiten in geschlossenem Gefäß, kann unter Umständen zur Erhöhung der Ausbeute beitragen, führt jedoch bei empfindlichen Substanzen leicht zur Verharzung. Im allgemeinen erwiesen sich 45 bis höchstens 60° als die optimalen Reaktionstemperaturen.

Aus dem Bestreben heraus, die Hydantoin synthese noch weiter zu vereinfachen, wurde versucht, die Reindarstellung der Zwischenstufen, nämlich der Cyanhydrine oder gar der Aminonitrile, zu umgehen. Soweit die Ausgangsketone Bisulfitverbindungen bilden, gestaltet sich die präparative Gewinnung der Oxynitrile nach Bucherer und Grolée¹⁾ nicht schwierig; doch bedeutet die Ausschaltung ihrer Isolierung auf dem Wege zu den Hydantoinen natürlich eine wesentliche Vereinfachung des Verfahrens, ganz abgesehen davon, daß von gewissen Ketonen bisher Cyanhydrine noch nicht isoliert sind und daß andere Oxynitrile, wie z. B. das aus Acetophenon (das auch keine Bisulfitverbindungen bildet), nur sehr schwierig darzustellen und in reinem Zustand überhaupt nicht erhältlich sind.

Unsere Absicht war, ausgehend vom reinen Keton (bzw. Aldehyd), die Blausäure in irgendeiner Form gleich mit den übrigen, zur Hydantoinbildung nötigen Komponenten in das Reaktionsgemisch hineinzubringen und so den Weg



in einer einzigen Operation zurückzulegen. Dies würde bei Körpern mit reaktionsfähigen CO-Gruppen den Vorteil der größeren Einfachheit haben; bei solchen aber, deren CO-Gruppen die Blausäure nur sehr schwer anlagern und leicht wieder abspalten, könnte durch sofortige Überführung des zunächst entstehenden labilen Oxynitrils in das sehr stabile Hydantoin ein rückläufiger Zerfall in Keton bzw. Aldehyd und HCN verhütet werden. Unsere Überlegung erwies sich in vollem Maße als zutreffend, wie sich aus unseren Versuchen mit verschiedenen Ketonen und Aldehyden, und zwar in den Medien Wasser, Alkohol, Äther und Ligroin ergab. Die Blausäure wurde entweder als freie Säure (wobei natürlich in geschlossenem Gefäß gearbeitet wurde) oder in Form von KCN angewandt, die Temperatur wurde zwischen etwa 20 und 60° variiert.

Bei Anwendung freier Blausäure lieferten die Ketone, bei denen eine Hydantoinbildung aus ihren Cyanhydrinen mit Ammoncarbonat schon früher festgestellt war, durchwegs be-

¹⁾ Ber. 39, 1224 (1906).

friedigende Ergebnisse. Die Ausbeuten entsprachen hier durchaus den bei der bisherigen Methode — über das isolierte Cyanhydrin — erhaltenen, in einigen Fällen wurden auch kleine Verbesserungen erzielt. Darüber hinaus lieferte Benzaldehyd, der bisher das Phenylhydantoin nur in geringer Ausbeute ergeben hatte, die zudem durch weitgehend verharzte Nebenprodukte und dadurch notwendig gewordene Reinigung noch stark beeinträchtigt wurde, mit HCN und Ammoncarbonat in der Druckflasche eine Ausbeute an ziemlich reinem Hydantoin bis zu 30%. Auch Phenylacetaldehyd liefert in 20—25prozent. Ausbeute das Benzylhydantoin in sehr reinem Zustand, während aus Formaldehyd und Acetaldehyd nur dunkle Harze erhalten wurden. Den besten Erfolg zeitigte die vereinfachte Methode, beim Acetophenon und Phenyläthylketon, wo es gelang, Ausbeuten von 85—90% zu erreichen. Hier tritt die vorhin erwähnte Verschiebung des Gleichgewichtes durch Stabilisierung der Zwischenprodukte besonders augenfällig in Erscheinung da diese beiden Ketone keine Bisulfitverbindungen geben und ihre Cyanhydrine, infolge deren Zersetzlichkeit, nur außerordentlich schwer zu erhalten sind¹⁾. Durch die Anwesenheit von Blausäure (oder, wie später noch ausgeführt wird, KCN) im Reaktionsgemisch bilden sich aber intermediär die Cyanhydrine, die durch das Ammoncarbonat sofort zu den Hydantoinen stabilisiert werden.

Von sonstigen, bisher noch nicht auf Hydantoinbildung geprüften Ketonen wurden Diacetyl, Benzil, Benzoin, Acetylaceton, Benzophenon und Campher in den Kreis der Untersuchungen gezogen. Hiervon ergaben Diacetyl und Benzil krystallisierte Produkte, auf deren Natur wir weiter unten (vgl. S. 12) noch näher eingehen werden; bei Acetylaceton, Benzoin, Benzophenon und Campher dagegen konnte bisher eine Einwirkung nicht erzielt werden; die Ausgangsmaterialien wurden unverändert zurückgewonnen.

Wie leicht in vielen Fällen die Hydantoinbildung nach dem neuen Verfahren verläuft, zeigte sich bei Versuchen, in

¹⁾ Spiegel, Ber. 14, 235 (1881); Janssen, Ann. Chem. 250, 135 (1889); Staudinger, Ann. Chem. 380, 289 (1911); Smith, Dies. Journ. 84, 732 (1911).

denen statt der Blausäure ihr Kaliumsalz verwendet wurde. Ein Reaktionsgemisch aus Keton, Cyankali und Ammoncarbonat ergab in vielen Fällen nach längerem Stehen schon bei Zimmertemperatur das entsprechende Hydantoin in nicht unbeträchtlicher Ausbeute. Ligroin bewährte sich hierbei als Lösungs- bzw. Suspensionsmittel recht gut, besser als z. B. Äther, was mit den oben zitierten Befunden von Bucherer und Grolée, bei der Synthese von Nitrilen arylierter Glycine aus Ketonen, Aminchlorhydraten und KCN, übereinstimmt.

Die besten Ausbeuten wurden nach dieser Methode erreicht, wenn wiederum bei 50–55° in 50prozent Alkohol gearbeitet wurde. Auf diese Weise wurden z. B. aus Cyclohexanon, Aceton, Methyläthylketon und Acetophenon die entsprechenden Hydantoine in fast quantitativer Ausbeute erhalten. Wurde die Temperatur über 50° gesteigert, so mußte im Druckgefäß gearbeitet werden. Die im Druckgefäß bei 70 bis 90° erreichten Ausbeuten sind jedoch keineswegs besser als im offenen Gefäß, im Gegenteil trat meist stärkere Braunfärbung und Verharzung in Erscheinung. Überhaupt scheint sich bei Durchführung der Synthese auf diesem einfachsten Wege die Gefahr der Verharzung bei empfindlichen Ausgangsprodukten zu erhöhen, wie besonders Versuche mit Aldehyden zeigten.

Bei Benzaldehyd hatten schon Bucherer und Steiner eine weitgehende Verharzung festgestellt, als sie das Cyanhydrin mit Ammoncarbonat umsetzten; die Ausbeute an Hydantoin war aus diesem Grunde sehr gering. Dieselbe Erfahrung machten wir bei unseren ersten Versuchen, das Benzylhydantoin aus Phenylacetaldehyd zu erhalten. Da wir dieses Hydantoin im Hinblick auf die Tyrosin-Synthese in größerer Menge brauchten, strebten wir eine Verbesserung der Ausbeute an und fanden auch eine ziemlich allgemein anwendbare Abänderung der Reaktion, die auch bei solchen Körpern, die zur Verharzung neigen, noch gute Ausbeuten an Hydantoin erreichen läßt.

Diese Abänderung der Versuchsbedingungen geht zurück auf die oben erwähnte Darstellung von Cyanhydrinen aus Aldehyden und Ketonen über die Bisulfitverbindungen. Der Gedanke lag nahe, die Phase Bisulfitverbindung \rightarrow Cyanhydrin

mit der Hydantoinbildung aus Cyanhydrin und Ammoncarbonat in einem einzigen Vorgang zusammenzufassen, so daß das Ammoncarbonat auf das Cyanhydrin im Augenblick seines Entstehens einwirkt. Wie wir im praktischen Teil noch näher ausgeführt haben, wurde bei diesen Versuchen ein aus Keton- (bzw. Aldehyd-)Bisulfitverbindung, KCN und Ammoncarbonat bereitetes Reaktionsgemisch im offenen Gefäß längere Zeit auf Temperaturen zwischen 50 und 55° gebracht. Die Ausbeuten waren, je nach den verschiedenen Ausgangskörpern, wechselnd; sie blieben jedoch niemals hinter den auf andere Weise erreichbaren Ausbeuten zurück, übertrafen diese sogar oft beträchtlich. Die anfallenden Hydantoine waren stets sehr rein, da sich die Bisulfitverbindungen, vor der Verwendung, mit Äther reinigen lassen und da, unter den milden Bedingungen sowie infolge der Umsetzung der Cyanhydrine sofort nach ihrem Entstehen, wenig Verharzung eintritt.

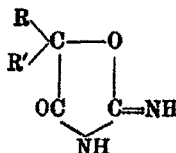
Überraschenderweise ergab sich, daß bisweilen selbst bei solchen Ketonen, von denen keine Bisulfitverbindungen isolierbar sind, trotzdem die Anwesenheit des Bisulfits einen günstigen Einfluß auf die Hydantoinbildung ausübt. Ob hierbei, zunächst in geringem Umfang, die Bisulfitverbindung dennoch entsteht, muß dahingestellt bleiben. Aus Acetophenon und dem homologen Phenyläthylketon z. B. wurden die entsprechenden Hydantoine in etwa 80prozent. Ausbeute und sofort sehr rein erhalten.

Angewandt auf Aldehyde, die sonst wegen starker Verharzung nur sehr wenig Hydantoin gebildet hatten, lieferte diese, von der Bisulfitverbindung ausgehende Methode bei Benzaldehyd sowie bei Phenylacetaldehyd befriedigende Resultate. Das aus ersterem entstehende Phenylhydantoin fiel in guter Ausbeute und sehr rein an, und auch der empfindliche Phenylacetaldehyd ergab reichliche Mengen von Benzylhydantoin in reinem Zustand. Acetaldehyd und Formaldehyd scheinen allerdings in anderer Richtung zu reagieren, was noch näher untersucht werden mußte.

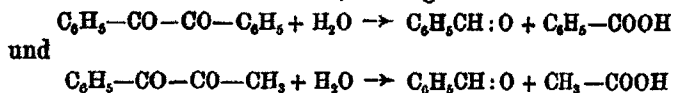
Die hier zuletzt beschriebene Methode, die gegenüber den anderen Darstellungsarten oft wesentliche praktische Vorteile bietet, dürfte als präparativer Weg in vielen Fällen für die Darstellung substituierter Hydantoine in Frage kommen.

Die auf ihre Fähigkeit zur Hydantoinbildung untersuchten Diketone nehmen in verschiedener Hinsicht eine Sonderstellung ein. Was zunächst das Diacetyl betrifft, so entstand aus seinem Dicyanhydrin mit Ammoncarbonat bei Behandlung in der üblichen Weise ein nicht schmelzbarer Körper, der sich bei etwa 260° unter Dunkelfärbung zersetzt. Seine Analyse ergab für C und H die für ein Bishydantoin der Zusammensetzung $C_8H_{10}O_4N_4$ entsprechenden Werte. Der für Stickstoff gefundene Wert 27,20% übertrifft allerdings um fast 3% den aus der Summenformel errechneten: 24,78%. Bei der Verseifung mit Schwefelsäure entstand ein Körper von Aminosäurecharakter (unlöslich in Alkohol, löslich in Soda, schwach süßlicher Geschmack), der sich bei 280° zersetzt. Auch hier wurden für C und H die der Diaminodicarbonsäure entsprechenden Werte gefunden, während der N-Gehalt anstatt theoretisch 15,9 nur 14,93% beträgt.

Das Verhalten des Körpers $C_8H_{10}O_4N_4$, dessen Konstitution bisher noch nicht geklärt werden konnte, veranlaßt uns, auf eine Notiz Pinner's¹⁾ hinzuweisen, der eine Pseudoform des Hydantoinringes erwähnt, entsprechend der Formulierung:



Ein überraschendes Verhalten bei der Prüfung auf Hydantoinbildung zeigten zwei 1,2-Diketone, die Phenylkerne enthalten. Die aus Benzil in 20prozent und andererseits aus Phenyl-methyl-1,2-diketon in etwa 45prozent Ausbeute entstehenden, schön krystallisierten Produkte erwiesen sich nämlich als identisch mit dem Phenylhydantoin aus Benzaldehyd, vom Schmp. 178°, so daß auf einen Bruch des Moleküls zwischen den beiden Ketogruppen geschlossen werden muß. Dieser Verlauf der Reaktion, etwa gemäß dem Schema:



¹⁾ Pinner, Ber. 21, 2322 (1888).

ist um so erstaunlicher, als es sich um verhältnismäßig stabile Ausgangsprodukte und milde Reaktionsbedingungen handelt. Die Bruchstücke, Benzoesäure bzw. Essigsäure, konnten bis jetzt nicht nachgewiesen werden. Bestätigt wurde jedoch die schon durch Mischschmelzpunkt und Analyse festgestellte Bildung des Phenylhydantoin aus den beiden Diketonen durch das Auftreten des Phenylglycins bei der Verseifung des Hydantoin.

Acetylaceton, ein 1,3-Diketon, sowie die Oxyketone Benzoin und Phenylacetylcarbinol ergaben keine faßbaren Produkte, zum Teil wurden die Ausgangsmaterialien unverändert zurückgewonnen. Die wasserlösliche Bisulfitverbindung des Phenanthrenchinons ergab, mit KCN und Ammoncarbonat umgesetzt, einen bräunlichen Körper, der nach umständlicher Reinigung, wobei er heller, aber nicht weiß wurde, bei etwa 305° schmolz, und dessen Natur bisher noch nicht aufgeklärt werden konnte.

Im Zusammenhang mit vorstehenden Untersuchungen zur Hydantoinbildung wurde versucht, durch unmittelbare Synthese zu β ,N-substituierten Hydantoinen zu gelangen. Von dieser Körperklasse sind bisher anscheinend nur das Methyl- und das Äthyl- β ,N-substituierte γ -Mono-methyl-hydantoin dargestellt, die Gabriel¹⁾ aus Methyl- bzw. Äthyl-alanin und Kaliumcyanat über die Hydantoinensäure erhielt und als α -Lactyl-N-methylharnstoff und α -Lactyl-N-äthylharnstoff bezeichnet. Auch am γ -Kohlenstoff unsubstituierte β ,N-alkylierte Hydantoine sind durch direkte Synthese schon dargestellt worden²⁾.

Nimmt man an, daß bei der Einwirkung von Ammoncarbonat auf Cyanhydrine das Aminonitril gebildet wird und dann erst die Kohlensäure eingreift, so könnte man bei Anwendung von Mono-methylamincarbonat ein N-methyliertes Hydantoin erwarten. Da die Reaktion in dieser Form jedoch nicht leicht zu verwirklichen ist, wurde zuerst die Einwirkung von Kohlensäure auf Methylamino-nitrile untersucht. Diese

¹⁾ Ann. Chem. 348, 75 (1906).

²⁾ Schwebel, Ber. 10, 2048 (1877); Heintz, Ann. Chem. 133, 65 (1865); Huppert, Ber. 8, 1278 (1873); Traube, Ber. 15, 2111 (1882) und andere.

Versuche verliefen jedoch stets negativ, ebenso wie auch die Einwirkung von Schwefelkohlenstoff¹⁾ auf Methylaminonitrile ergebnislos blieb, während — wie später noch ausgeführt wird — die Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf Aminonitrile zu krystallisierten Produkten führte. Auch in einem Reaktionsgemisch aus Cyanhydrin, Methylamin-chlorhydrat und Soda bzw. Bicarbonat fand keine N-Methylhydantoinbildung statt. Es muß daher vorläufig angenommen werden, daß die Hydantoinbildung sich mit den am Stickstoff alkylierten Derivaten nicht durchführen läßt. Über die nachträgliche Alkylierung der Hydantoin sind noch Versuche im Gang²⁾. Leicht gelingt eine Acetylierung des β ,N-Atoms, schwerer schon eine Nitrierung³⁾.

Besonderes Interesse beanspruchte das aus Phenylacetaldehyd entstehende Benzyl-hydantoin, das bei der Verseifung die entsprechende α -Aminosäure, das Phenylalanin, liefert. In analoger Weise mußte aus einem p-Oxybenzylhydantoin beim Verseifen das Tyrosin entstehen.

An sich ist der Weg zum Phenylalanin bzw. Tyrosin über das entsprechende Hydantoin nicht neu, sondern er wurde bereits 1911 von Wheeler und Hoffmann⁴⁾ beschritten, die das Benzyl- und p-Oxybenzylhydantoin, auf anderem Wege, zuerst synthetisierten. Vorher war nur das letztere Hydantoin aus natürlichem Tyrosin gewonnen worden, und zwar wurde es von Blendermann⁵⁾ angeblich aus dem Harn der mit Tyrosin gefütterten Kaninchen isoliert. Dakin⁶⁾ stellte das Hydantoin aus Tyrosin und Kaliumcyanat dar, Lippich⁷⁾ erhielt es durch Kochen der entsprechenden Hydantoinensäure mit verdünnten Mineralsäuren. Die für das Hydantoin ermittelten Schmelzpunkte stimmen untereinander und mit dem von

¹⁾ Vgl. S. 43.

²⁾ Pinner, Ber. 21, 2323 (1888), kam seinerzeit zu dem Schluß, daß Hydantoin nur an der zwischen den CO-Gruppen befindlichen NH-Gruppe (α -N-Atom) alkyliert werden können.

³⁾ Franchimont u. Klöbbie, Ber. 7, 12—24 (1874).

⁴⁾ Amer. chem. Journ. 45, 368—383 (1911).

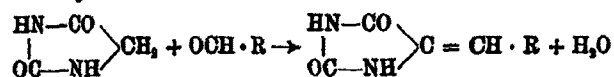
⁵⁾ Ztschr. physiol. Chem. 6, 253.

⁶⁾ Amer. Journ. of Biol. Chem. 8, 25—33.

⁷⁾ Ber. 41, 2973 (1908).

Wheeler und Hoffmann angegebenen, 257—258° (eine Angabe, die wir bestätigen können), nicht ganz überein; am nächsten kommt Dakin mit 258—260°. Blendermann gibt 275—280° an, was nach Wheeler auf das Auftreten eines optischen Isomeren hindeuten soll. Lippich fand 242—245° u. Zers. und Braunfärbung; vermutlich war sein Produkt nicht ganz rein.

Wheeler und Hoffmann¹⁾, die bei ihren Arbeiten von Anfang an eine Synthese der α -Aminosäuren im Auge hatten, benützten die Neigung des unsubstituierten Hydantoin, sich mit Aldehyden nach dem Schema:



zu verbinden, zur Darstellung von zunächst ungesättigten Hydantoinderivaten, die dann durch längeres Erhitzen mit HJ und rotem Phosphor in die gesättigten Hydantoine übergeführt werden können. Hierbei tritt eine völlige Aufspaltung des Hydantoinringes ein, und es entstehen unmittelbar die HJ-Salze der Aminosäuren. Durch die Verbindung von Reduktion und Hydrolyse wird zwar der besondere Prozeß der Verseifung erspart; aber andererseits geht man dadurch des Vorteils verlustig, der gerade durch die große Beständigkeit der Hydantoine gegen verschiedene chemische Reagenzien, z. B. Salpetersäure, bewirkt wird, was bei gewissen Synthesen (vgl. unten) sich als sehr nützlich erweist. Ihre neue Methode haben Wheeler und Hoffmann für Phenylalanin mit gutem Erfolg durchgeführt. Bei der Synthese des Tyrosins gingen sie vom Anisaldehyd aus, der durch Kondensation mit Hydantoin das Anisalhydantoin liefert.

Daraus entstand mit HJ und Phosphor unmittelbar das Tyrosin-Jodhydrat; es fand also bei dieser Operation gleichzeitig auch die Verseifung der OCH_3 -Gruppe zu OH statt. Für das Benzylhydantoin ist von Wheeler und Hoffmann der Schmp. 190° angegeben, den unser aus Phenylacetaldehydbisulfit, KCN und Ammoncarbonat entstandenes Produkt ebenfalls aufwies. Der Vorteil der Synthese des Tyrosins und anderer α -Aminosäuren nach dem Verfahren der amerikanischen

¹⁾ A. a. O.

Forscher besteht, wie die Verfasser selbst betonen, in erster Linie in der Verwendung der im Handel erhältlichen Ausgangsstoffe, deren eines das unsubstituierte Hydantoin ist. Der ziemlich hohe Preis dieses Ausgangsmaterials jedoch läßt einen Weg, der unmittelbar zu den entsprechend substituierten Hydantoinen führt, als vorteilhaft selbst dann erscheinen, wenn, wie im Falle des Tyrosins, vor der Verseifung zur Aminosäure noch einige Operationen nötig sind, um die entsprechenden Substituenten einzuführen.

Durch unser neues Darstellungsverfahren für Hydantoin lassen sich nun die substituierten Hydantoinen, ausgehend von meist leicht zugänglichen Aldehyden oder Ketonen, in den meisten Fällen auf sehr einfache Weise und in sehr guten Ausbeuten erhalten, und der Gedanke lag nahe, diese Tatsache zur Darstellung der α -Aminosäuren auszunutzen.

Beim Benzylhydantoin hängen die Ausbeuten sehr von der Beschaffenheit des verwendeten Phenylacetaldehyds ab, der nicht sonderlich haltbar ist. Die Umwandlung in die Bisulfitverbindung gestattet hier eine gewisse Reinigung, durch Ausäthern der Verunreinigungen der Bisulfitverbindung, vor der Verwendung. Es wurden mit reinen Ausgangsmaterialien Ausbeuten bis zu 80% erzielt; daneben entsteht immer etwas gelbliches Harz, das nicht näher untersucht wurde, sich jedoch sehr leicht vom Hydantoin abtrennen läßt. Das letztere wurde dann mit 60prozent. Schwefelsäure verseift und dadurch mit guter Ausbeute in Phenylalanin übergeführt, das im geschlossenen Rohr einen Schmelzpunkt von etwa 265° aufwies.

Von den Methoden zur Einführung einer p-Oxygruppe in das Benzylhydantoin wurde der Weg über die Nitro-, Amino- und Diazonium-Verbindung gewählt. Am geeignetsten zur Einführung der Hydroxylgruppe schien die Phase der Synthese zu sein, in der das Benzylhydantoin vorliegt. Die ringförmige Konfiguration des Hydantoinen gewährleistet hier eine so große Stabilität des Gesamtmoleküls wie bei keiner anderen Stufe der Synthese. Eine Gefahr der Nitrierung des Hydantoinringes besteht nicht, da bei starker Kühlung gearbeitet wird und die N-Nitrohydantoinen nach Franchimont und Klobbie¹⁾

¹⁾ Rec. Trav. chim. Pays-Bas. 7, 12—24 und 240.

erst beim Eindampfen der Hydantoine mit Salpetersäure entstehen, und zwar auch da, wie Bucherer und Steiner¹⁾ fanden, nur in geringer Ausbeute.

Die Nitrierung erfolgt, um möglichst viel von dem p-Derivat zu erhalten, bei tiefen Temperaturen und unter sorgfältiger Vermeidung eines Überschusses an Salpetersäure. Es entstehen, neben etwas unverändert gebliebenem Benzylhydantoin, das o- und das p-Nitroprodukt in einem bei den einzelnen Versuchen verschiedenen Mengenverhältnis, meist jedoch bedeutend mehr p- als o-Verbindung. Sie unterscheiden sich in ihrem Schmelzpunkt (ortho: 213—215°, para: 240—255° u. Zers.) und wurden auf Grund ihrer verschiedenen Löslichkeit in Methylalkohol getrennt. Das p-Produkt wurde über die Amino- und Diazonium-Verbindung in das Phenol übergeführt, das p-Oxybenzylhydantoin vom Schmp. 256—258°, das mit dem von den amerikanischen Autoren erhaltenen Produkt identisch ist. Der Mischschmelzpunkt mit einem aus Tyrosin und Kaliumcyanat dargestellten Hydantoin zeigt keine Depression.

Die Verseifung zum Tyrosin erfolgte mit 60 Prozent Schwefelsäure in der Wärme, eine Methode, die Bucherer und Barsch an dem aus Cyclohexanon entstandenen Pentamethylen, Bucherer und Steiner an dem Dimethylhydantoin mit Erfolg durchgeführt hatten. Das entstandene Produkt zeigt im geschlossenen Rohr einen Zersetzungspunkt von etwa 270°, seine Analyse stimmt für Tyrosin.

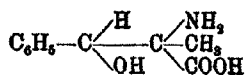
Der Vorteil der hier beschriebenen Synthese liegt, wie man sieht, darin, daß sie von einem verhältnismäßig leicht zu beschaffenden Stoff ausgeht und über wenige und einfache Stufen verläuft. Die Ausbeuten sind bei einiger Erfahrung und bei Verwendung reiner Produkte leidlich gut. Bisher wurden an Endprodukt etwa 10% d. Th., bezogen auf Phenylacetaldehyd, erhalten; doch scheinen, durch kleine Änderungen der Versuchstechnik, noch Möglichkeiten zur Verbesserung dieses Prozentsatzes zu bestehen.

Die Übertragung dieser Methode auf die Gewinnung anderer physiologisch wichtiger oder aus sonstigen Gründen interessanter

¹⁾ A. a. O., S. 306.

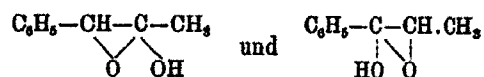
α -Aminocarbonsäuren soll den Gegenstand weiterer Untersuchungen bilden.

Versuche zur Synthese der Säure



(α -Amino- β -Oxy- β -Phenyl-isobuttersäure)

Diese Säure, die wegen ihrer nahen Beziehungen zum Ephedrin ein gewisses pharmakologisches Interesse beansprucht, mußte durch Verseifung des Hydantoins entstehen, das aus dem Phenyl-acetyl-carbinol, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ (α -Acetylbenzylalkohol, auch Benzacetoin genannt), nach einer der oben beschriebenen Methode zu erwarten war. Über dieses Oxyketon liegen aus neuerer Zeit ziemlich umfangreiche Mitteilungen von K. v. Auwers und Jordan bzw. Mauss¹⁾ vor. Die Arbeiten von v. Auwers beschäftigen sich hauptsächlich mit den Beziehungen zwischen dem von ihm α -Ketol genannten Körper $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ und dem sogenannten β -Ketol, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_3$, das für unsere Zwecke von vornherein ausscheiden mußte. Er schreibt diesen beiden Ketolen eine gewisse Neigung zur inneren Ringbildung zu, etwa nach dem Schema



Einen Übergang der α - in die β -Ketolform oder umgekehrt, der von anderen Autoren²⁾ angenommen wurde, hält er nicht für bewiesen.

Das Keton $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ wurde von uns durch trockne Destillation der Bariumsalze usw. dargestellt und auf seine Fähigkeit zur Hydantoinbildung untersucht. Eine Verbindung mit Bisulfit konnte nicht erhalten werden, ebenso

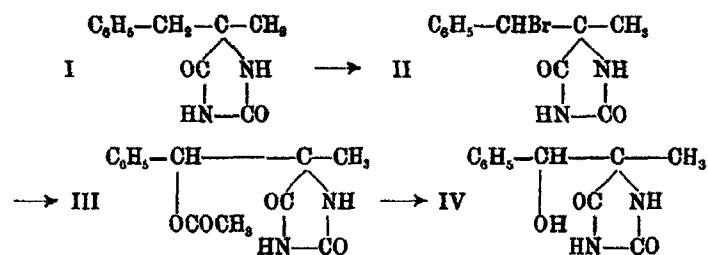
¹⁾ K. v. Auwers u. Jordan, Biochem. Ztschr. 144, 31—43 (1926); K. v. Auwers u. Mauss, Biochem. Ztschr. 192, 200—229 (1928); vgl. auch Carapelle, Gazz. chim. ital. 33, II, 261 (1904), (Chem. Zentralbl. 1904, I, 24); Radziszewski, Ber. 3, 198 (1870); Kolb, Ann. Chem. 291, 266 (1896); Perkin, Journ. chem. Soc. London 59, 786 (1891).

²⁾ Neuberg u. Ohle, Biochem. Ztschr. 127, 327—339 (1922); Faworsky, Bull. Soc. chim. France [4] 39, S. 216 ff. (1926).

ließ sich das Cyanhydrin nicht isolieren. Das Oxyketon wurde daher der Einwirkung von wasserfreier Blausäure und Ammoncarbonat im geschlossenen Gefäß unterworfen, wobei jedoch völlig verharzte Produkte erhalten wurden, die einer weiteren Behandlung nur schwer zugänglich waren und nicht näher untersucht wurden. Ein ähnliches Ergebnis zeitigte die Einwirkung von Ammoncarbonat und KCN, eine Methode, die, besonders bei Anwesenheit von Bisulfit, in früheren Fällen verschiedentlich zu dem gewünschten Ziel geführt hatte. Aus Phenylacetylcarbinol entstanden jedoch nur gelbe, harzartige Produkte neben etwas zurückgewonnenem Ausgangsmaterial.

Der negative Ausfall dieser Versuche steht im Einklang mit dem Verhalten des Ketoalkohols Benzoin, das ebenfalls auf keine Art zur Bildung des entsprechenden Hydantoin gezwungen werden konnte. Die Nachbarstellung der Oxy- und Ketogruppe, die, wie oben angedeutet, wahrscheinlich vielfach zu Ringbildungen innerhalb des Moleküls führt, dürfte vielleicht für das negative Verhalten solcher Körper ausschlaggebend sein.

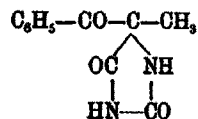
Auf anderem Wege, und zwar von dem Benzyl-methylhydantoin aus, wurde nun versucht, zu dem gewünschten Oxybenzyl-methylhydantoin zu kommen, indem nämlich die Bromierung und die Überführung der Brom- über den Essigester in die Hydroxylverbindung, anstatt schon an dem Benzyl-methylketon, erst an dem zugehörigen Hydantoin vorgenommen werden sollte.



Trotz verschiedenster Versuchsbedingungen konnte jedoch die Bromierung gerade des zwischen Phenylkern und Hydantoinring gelegenen C-Atoms, das im Keton sehr leicht reagiert, nicht erreicht werden, weshalb diese Versuche aufgegeben

wurden. Das Benzyl-methylhydantoin (I) war, wie bereits früher erwähnt, leicht und in guter Ausbeute aus dem Benzyl-methylketon (Phenylaceton) zu erhalten. Bei der Darstellung des Phenylacetons aus phenyllessigsaurem und essigsaurem Barium entsteht als Nebenprodukt das Diphenylaceton. Dieses Keton, das keine Bisulfidverbindung gibt, wurde ebenfalls auf Hydantoinbildung untersucht, wobei ein noch nicht näher untersuchtes kristallisiertes Produkt entstand.

Als weitere Möglichkeit zur Synthese des Oxy-benzyl-methylhydantoins wurde die Reduktion des entsprechenden Ketoderivates



ins Auge gefaßt und zunächst dessen Darstellung versucht. Als Ausgangsmaterial kam das Phenyl-methyl-1,2-diketon, $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CO}-\text{CO}-\text{CH}_3$, in Betracht, dessen Darstellung sowohl nach Kolb¹⁾ aus Phenylaceton, über das Isonitroso-phenylaceton, wie nach späteren Autoren²⁾ aus Phenyl-äthylketon, durch Oxydation mit trockenem NO_2 -Gas, durchgeführt wurde³⁾.

Das Diketon, das in guter Ausbeute entstand, gab eine leicht und gut isolierbare Mono-Bisulfidverbindung; leider jedoch fand bei der Umsetzung dieses Bisulfitanlagerungsproduktes mit Cyankali und Ammoncarbonat der auf S. 12 bereits beschriebene Bruch des Moleküls statt, der zur Folge hatte, daß statt des erwarteten Ketohydantoins das Phenylhydantoin entstand. Nachdem alle angängigen Abänderungen der Versuchsbedingungen einen anscheinend quantitativen Verlauf der Reaktion in diesem unerwünschten Sinne nicht verhindern konnten, wurden die Versuche, zu dem Oxy-benzyl-methylhydantoin zu gelangen, zurückgestellt.

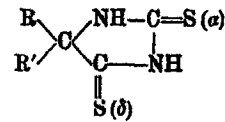
¹⁾ Ann. Chem. 251, 290 (1896).

²⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 51, 2269 ff. (1929) (Coles, Manske und Johnson).

³⁾ Das hierbei beobachtete Auftreten von Benzoesäure deutet auf einen Bruch des Moleküls (durch Oxydation) hin, ähnlich dem im Text anschließend beschriebenen, bei dem Phenylhydantoin auftrat.

Versuche zur Synthese hydantoinartiger Verbindungen
aus Cyanhydrinen unter Anwendung von Schwefel-
kohlenstoff an Stelle von CO₂

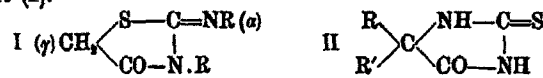
Der Grundgedanke bei der Ausführung dieser Versuche war, analog der bereits sichergestellten Hydantoinbildung aus Oxynitril und Ammoncarbonat bzw. Aminonitril und Kohlensäure, mit Hilfe von Schwefelkohlenstoff wenn möglich zu den Dithiohydantoinen vom Typus



oder deren Umwandlungsprodukten zu kommen.

Dithiohydantoine der obigen Konstitution sind bisher noch nicht bekannt, konnten auch nach den bisher angewandten Darstellungsmethoden nicht entstehen. Dagegen sind Hydantoine, in denen nur das α -O-Atom durch Schwefel ersetzt ist, schon lange bekannt. Bereits 1877 stellte P. E. Meyer¹⁾ seinem Bericht über die Synthese N-phenylierter Thiohydantoine eine Übersicht über vorangegangene Synthesen von „Sulfohydantoinen“ voran.

Er erhielt das α -N-Phenyl- und -Tolyl- α -,sulfo“hydantoin aus Chloracetanilid und „Sulfoharstoff“. Nach ihm erhielt Lange²⁾ aus Diphenylguanidin und Monochloressigsäure ein N,N-Diphenyl-,sulfo“hydantoin, für das er übrigens in einer folgenden Arbeit mit Liebermann³⁾ eine Formulierung, entsprechend dem späteren Pinner'schen⁴⁾ „Pseudo“hydantoin, beweist, in der eine S-Brücke zwischen α - und γ -C-Atom besteht (I):



Die Existenz solcher Körper mit einer S-Brücke zwischen 2 C-Atomen bestätigte sich; allerdings existieren sie nur neben den echten Thiohydantoinen von der Konfiguration (II).

¹⁾ Ber. 10, 1965 (1877).

²⁾ Ber. 12, 595 (1879).

³⁾ Ber. 12, 1588 (1879).

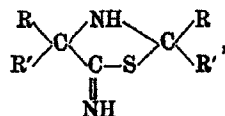
⁴⁾ Ber. 21, 2820 (1888); vgl. auch S. 12 der vorliegenden Arbeit.

Um eine Verwechslung zu vermeiden, wurden jene Lange-Liebermannschen Körper in der Folge als „Pseudothiohydantoine“¹⁾, auch als „Oxy-amidothiazole“²⁾ bezeichnet und der Name Thiohydantoine den echten wie zuletzt formulierten Vertretern dieser Klasse vorbehalten.

Ausführliche Arbeiten über Thiohydantoine liegen weiter vor von O. Aschan³⁾, Marckwald, Neumark und Stelzner⁴⁾ und später von Komatsu⁵⁾, Wheeler und Brautlecht⁶⁾, Johnson und Nicolet⁷⁾ und anderen; jedoch wurden stets α -, nie δ -Thio- oder α, δ -Dithiohydantoine erhalten.

Auch unsere Versuche, durch einen der Hydantoinbildung aus Oxy- oder Aminonitrilen analogen Vorgang, mittels CS_2 Dithiohydantoine zu erhalten, waren zwar bisher nicht von Erfolg, und inwieweit diese Synthese überhaupt durchführbar ist, und welche Versuchsbedingungen für die Bildung solcher Körper maßgebend sind, läßt sich vorläufig noch nicht übersehen, da die Versuche in dieser Richtung noch nicht abgeschlossen sind. Jedoch wurden auf dem Wege dahin einige interessante, teils neue, teils bekannte S-haltige Körper gefunden und näher untersucht.

So entstanden bei allen unseren Versuchen, besonders wenn in Gegenwart von Wasser gearbeitet wurde, die von Bucherer und Brandt⁸⁾ bei der Einwirkung vom Schwefelammon auf Cyanhydrine erhaltenen Tetrahydrothiazolonimin-derivate vom Typus:



¹⁾ z. B. Richter, Chemie der Kohlenstoffverbindungen II, 105 (1913).

²⁾ z. B. in der a. a. O. unter Anm. 4, S. 22 zitierten Arbeit von Marckwald, Neumark und Stelzner.

³⁾ Ber. 17, 420 (1884).

⁴⁾ Ber. 24, 3278 (1891).

⁵⁾ Coll. Science Engin. Kyoto 3, 1—12 (Chem. Zentralbl. 1911, II, 537).

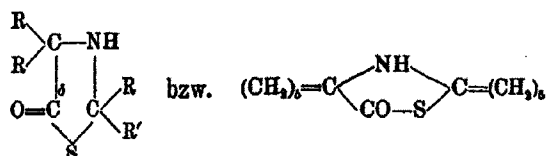
⁶⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 45, 446 (Chem. Zentralbl. 1911, II, 537).

⁷⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 33, 1973 (1911).

⁸⁾ Bucherer u. Brandt, Dies. Journ. 140, 134 (1934).

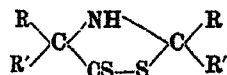
die durch Verseifen mit verdünnten Säuren unter H_2S -Entwicklung in Keton, Ammoniak und Aminosäure gespalten werden¹⁾.

Bucherer und Brandt hatten auf diese Weise aus den Cyanhydrinen des Cyclohexanons, des *m*-Methylcyclohexanons, des Acetons und des Methyläthylketons die entsprechenden Tetrahydrothiazolonimin-derivate erhalten. Den aus Cyclohexanon entstandenen Körper führten sie mit konz. Schwefelsäure in eine Verbindung von der wahrscheinlichen Konfiguration



über, in der also die δ -Iminogruppe durch O ersetzt ist.

Die von Bucherer und Brandt gefundenen Thiazol-derivate erhielten wir aus den Cyanhydrinen des Cyclohexanons und des Acetons mit CS_2 und Ammoniak und aus den entsprechenden Aminonitrilen mit CS_2 . Als Nebenprodukte entstanden dabei Schwefelkörper, deren Analyse für eine Konfiguration gemäß der Formel:



spricht, und die als Tetrahydro-sulfo-thiazolonderivate, indem NH durch S ersetzt wird, diese Reihe also vervollkommen würden.

Experimenteller Teil

A. Umsetzungen von Ketonen (Aldehyden) mit Blausäure und Ammoncarbonat

1. Versuche in Ligroin

Es wurden im allgemeinen 1 Mol. Keton oder Aldehyd, 3 Mol. Ammoncarbonat und etwa die 4fache Gewichtsmenge Ligroin in einer Flasche mit Patentverschluß, die einige Atmosphären Druck auszuhalten vermag, unter Kühlung und

¹⁾ Ebenda, S. 134.

Einhaltung der nötigen Vorsichtsmaßregeln mit wasserfreier Blausäure im Überschuß (1,5—2 Mol.) versetzt. Die verschlossene Flasche blieb 3—4 Tage bei Zimmertemperatur stehen, alsdann wurde die Blausäure im Vakuum entfernt und die Ausscheidung von der Mutterlauge getrennt. In dem abgeseugten Ligroin ist häufig noch unverändertes Ausgangsmaterial enthalten. Der Rückstand wurde nach dem Trocknen in Wasser aufgenommen und eine Stunde auf 80—90° erwärmt, um das überschüssige Ammoncarbonat zu entfernen. Die entstandenen Hydantoine sind je nach Temperatur, Wassermenge und spezifischer Löslichkeit ganz oder teilweise gelöst. Sie krystallisieren beim Erkalten mehr oder weniger quantitativ aus. Zu ihrer Gewinnung genügt meist Filtrieren der erkalteten Lösung, die man am besten über Nacht stehen läßt, da die Abscheidung oft sehr langsam erfolgt. Wenn nötig, wird das Filtrat etwas eingeengt und so beim Erkalten eine zweite Fraktion gewonnen. In den Fällen, wo sich stärkere Verharzung bemerkbar macht, wie beim Diacetyl, Benzaldehyd, Phenylacetaldehyd fällt oft überhaupt kein krystallisiertes Produkt an. Man scheidet dann das Harz zunächst ab und isoliert daraus durch wiederholtes Behandeln mit verdünntem Alkohol das Hydantoin. Die Reinigung der gewonnenen Hydantoine geschieht am besten durch Umkrystallisieren aus verdünntem Äthyl- oder Methylalkohol. Auch siedendes Wasser löst diese Körper und kann mit Erfolg beim Umkrystallisieren verwendet werden.

Die nach diesem Verfahren erhaltenen Hydantoine und Ausbeuten sind in der Tabelle (vgl. S. 28 f.) enthalten.

Aus Formaldehyd und Acetaldehyd entstanden nur dunkle Harze, die sich nicht weiter verarbeiten ließen; bei Benzophenon und Campher wurden die Ausgangsmaterialien zurückgewonnen.

2. Versuche in 50prozent. Alkohol

In denselben Mengenverhältnissen wie unter 1. wurden Keton (Aldehyd), Blausäure und Ammoncarbonat, mit etwa der 4fachen Gewichtsmenge 50prozent. Alkohols, in der Druckflasche 4—5 Stunden auf etwa 50° gehalten, hierauf noch eine Stunde auf 70—80°.

Nach dem Erkalten bzw. Stehen über Nacht schied sich das Hydantoin ab.

Über die Ausbeuten an Hydantoinen nach der Reinigung vgl. Tabelle S. 28f.

Benzoin, Acetylaceton, Benzophenon und Campher ergaben kein Hydantoin.

B. Umsetzungen von Ketonen (Aldehyden) mit Cyankalium und Ammoncarbonat

1. Versuche in Ligroin

1 Mol. Keton (Aldehyd), 1—1,5 Mol. Cyankalium und 3 Mol. Ammoncarbonat wurden nach Zusatz von Ligroin in einem verkorkten Gefäß 4—10 Tage bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Die Aufarbeitung erfolgte wie unter A. 1. durch Abfiltrieren des Ligroins, unter Umständen folgte noch Ausäthern des Rückstandes und dann Lösen desselben in Wasser, wobei längere Zeit, zur Entfernung des Ammoncarbonats, auf 80—90° erwärmt wurde; weitere Behandlung vgl. unter A. 1. und 2. Auch hier war trotz der milden Bedingungen vielfach Harzbildung zu beobachten; fast stets trat beträchtliche Dunkelfärbung ein, auch war die Umsetzung selbst nach 10 Tagen vielfach noch unvollständig. Es sei noch bemerkt, daß auch einige Versuche unter sonst gleichen Bedingungen mit den hier erwähnten Komponenten in Äther vorgenommen wurden. Die Ausbeuten in Äther bleiben wenig hinter den in Ligroin erreichten zurück. Untersucht wurden nach dieser Methode Aceton, Cyclohexanon, Methyläthylketon, Acetophenon, Benzaldehyd, Form- und Acetaldehyd. Die letzten beiden Aldehyde ergaben wieder nur dunkle Schmierer; aber auch bei den übrigen Komponenten blieben die Ausbeuten stets hinter den nach der oben genannten Methode erreichten zurück.

2. Versuche in 50prozent. Alkohol

Weit besser als in Ligroin oder Äther verlief die Hydantoinbildung aus Keton (Aldehyd), Cyankalium und Ammoncarbonat in 50prozent. Alkohol in der Wärme.

Diese Versuche zeigten, wie leicht die Reaktion überhaupt vor sich geht, wenn geeignete Bedingungen gewählt werden, und daß es durchaus nicht nötig ist, vom isolierten Cyanhydrin oder gar Aminonitril auszugehen, um befriedigende Ergebnisse zu erhalten.

Die Anordnung der Versuche war folgende:

Im offenen Becherglas wurde 1 Mol. des Ketons bzw. Aldehyds in etwa der 5fachen Menge 96prozent. Alkohols gelöst. In einem anderen Gefäß wurde etwas mehr als 1 Mol. KCN in der dem verwendeten Alkohol entsprechenden Menge Wasser gelöst und darauf mit 3–3,5 Mol. Ammoncarbonat versetzt. Nach gelinder Erwärmung wird die Lösung der Salze samt Bodensatz mit der alkoholischen Lösung des Ketons bzw. Aldehyds vereinigt und die Mischung 5–6 Stunden auf 50–55° gehalten. Da immer etwas Blausäure frei wird, sollte stets unter dem Abzug gearbeitet werden. Gegen Ende der Operation wird die Temperatur des Wasserbades langsam auf 80–90° gesteigert behufs Zersetzung des überschüssigen Ammoncarbonats. Aus dem nur noch wenig Alkohol enthaltenden Reaktionsgemisch scheidet sich bei längerem Stehen das entstandene Hydantoin krystallin ab. In den Fällen, wo starke Harzbildung eintritt, z. B. beim Phenylacetaldehyd und beim Benzaldehyd, schwimmen diese Harze in der Wärme als Öl auf der Flüssigkeit, besonders wenn der größte Teil des Alkohols bereits verdampft ist. Eine Abtrennung des Öles vor dem Erkalten ist meist nicht von Vorteil, da sich in einem solchen Fall aus der Lösung sehr wenig oder gar kein Hydantoin abzuscheiden pflegt. Was an Hydantoin zu gewinnen ist, wird, wie S. 23f. unter A. 1 bereits beschrieben, nach dem Erkalten durch Behandeln der Harze mit Äthyl- oder Methylalkohol isoliert. Bisweilen scheidet sich auch unverändertes Ausgangsmaterial ab. Dieses kann durch Ausäthern der Flüssigkeit sofort nach dem Erkalten (ehe das Hydantoin auskrystallisiert) oder auch, soweit es das Endprodukt verunreinigt, durch Waschen mit Äther entfernt werden.

Zum Umkrystallisieren erwies sich ein Alkohol-Wassergemisch von 20–60% Alkoholgehalt als sehr geeignet, jedoch wurde vielfach auch aus siedendem Wasser umkrystallisiert. Die Hydantoinen scheiden sich am besten beim längeren Stehen ihrer Lösungen ab und bilden dann meist grobe Krystalle. Eine Reinigung durch Umfällen, beispielsweise aus der Lösung in dünner Alkalilauge durch Einleiten von Kohlensäure (die Hydantoinen bilden mit dünner Alkalilauge lösliche Salze der entsprechenden Ureido-carbonsäuren,

die durch CO_2 wieder gespalten werden), erwies sich meist als überflüssig.

Ausbeuten vgl. Tabelle S. 28f.

Benzyl, Benzophenon, Campher ergaben kein Hydantoin.

C. Umsetzungen von Keton-(Aldehyd)-Bisulfit mit Cyankallium und Ammoncarbonat in 50prozent. Alkohol

Diese Ausführungsform der Hydantoin synthese wurde gewählt in dem Bestreben, die bei empfindlichen Ausgangsmaterialien stets zu beobachtende Harzbildung, die die Ausbeuten sehr ungünstig beeinflusst, zurückzudrängen. Die Verbindung mit Natriumbisulfit sollte den angewandten Ketonen bzw. Aldehyden eine gewisse Stabilität verleihen, d. h. einen Schutz gegen Polymerisation und Verharzung im Laufe der Reaktion. Das Ergebnis der Versuche gab dieser Überlegung recht: Es gelang, selbst beim Benzaldehyd und dem noch leichter verharzenden Phenylacetaldehyd, zu sehr guten Ausbeuten an Hydantoin zu kommen.

Die Arbeitsweise war folgende: 1 Mol. der in fester Form isolierten und gut mit Äther gewaschenen Bisulfitverbindung (etwa noch anhaftendes Bisulfit stört nicht) wurde mit 2 Mol. KCN und etwa 4 Mol. Ammoncarbonat (dieser Überschub an den beiden miteinander reagierenden Reagenzien stellte sich als zweckmäßig heraus) in 50prozent. Alkohol auf dem Wasserbad 4—5 Stunden auf 50—55° gehalten. Es trat dabei öfters eine Scheidung des Reaktionsgemisches in zwei Schichten ein, was jedoch den Verlauf der Reaktion nicht beeinträchtigte. Langsames Rühren beschleunigte in solchen Fällen die Hydantoinbildung, ist jedoch nicht unbedingt nötig. Nach Beendigung der Reaktion wurde, wie üblich, zur Entfernung des überschüssigen Ammoncarbonats einige Zeit auf 80—90° erhitzt. Das entstehende Hydantoin ging entweder in Lösung oder schied sich, zunächst ölig, an der Oberfläche ab. In diesem Fall wurde es dann meist beim längeren Stehen in der Kälte krystallin, zuweilen blieb ein kleiner Teil harzig. Die anfallenden Hydantoine waren in der Regel jedoch so rein, daß kein Umkrystallisieren nötig war. Zu Analysenzwecken usw. wurde aus verdünntem Alkohol oder siedendem Wasser umkrystallisiert.

Die Methode der Hydantoinbildung aus den Bisulfitverbindungen mittels Cyankalium und Ammoncarbonat hat sich in vielen Fällen ausgezeichnet bewährt. So wurde mit ihrer Hilfe aus Phenylacetaldehyd in einer Ausbeute von 80% d. Th. das Benzylhydantoin erhalten. Benzaldehyd ergab 85% d. Th. an Phenylhydantoin, Ausbeuten, die die nach den oben beschriebenen Methoden erreichten bei weitem übertraffen.

Bei der Synthese der C-disubstituierten Hydantoinen aus Ketonen bietet die Methode vor allem dann Vorteile, wenn das Keton zwecks Reinigung ohnehin in die Bisulfitverbindung übergeführt werden muß. Diese läßt sich nach sorgfältigem Reinigen, z. B. durch Ausäthern ihrer Lösung dann unmittelbar für die Reaktion verwenden, ohne daß eine Regeneration des freien Ketons, die leicht zu Verlusten führt, nötig wäre.

Die Ausbeuten an Hydantoinen aus den Bisulfitverbindungen vgl. folgende Tabelle.

Übersichtstabelle der dargestellten Hydantoinen

Bezeichnung	Formel	Schmp.	Ausgangsmat.	Meth. †)	Ausbeute in %
Dimethylhydantoin		175°	Aceton	A. *) **) B. *) **) C.	30—40 40 30 80 90
Pentamethylenhydantoin		215°	Cyclohexanon	A. *) **) B. *) **) C.	50—60 90 wenig 95 95
Methyläthylhydantoin		146°	Methyläthylketon	A. *) B.**)	50 90
Phenyl-methylhydantoin		197°	Acetophenon	A. *) **) B.**)	40—45 90 90

• Vgl. die hierzu gehörigen Anmerkungen am Schluß der Tabelle

Bezeichnung	Formel	Schmp.	Ausgangsmat.	Meth. †)	Ausbeute in %
Phenyl-äthyl-hydantoin	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \text{---} \text{NH} \\ \quad \\ \text{OC} \quad \text{CO} \\ \\ \text{NH} \end{array}$	201 bis 202°	Phenyläthylketon	A.**) analog B.**) aber in Gegenwart von Bisulfid	80-85 80-85
Benzyl-methyl-hydantoin	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2 \\ \text{CH}_3 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \text{---} \text{NH} \\ \quad \\ \text{OC} \quad \text{CO} \\ \\ \text{NH} \end{array}$	226°	Phenylacetone	A.**) B.**) C.	70 80 80-85
Dibenzyl-hydantoin (?)	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2 \\ \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \text{---} \text{NH} \\ \quad \\ \text{OC} \quad \text{CO} \\ \\ \text{NH} \end{array} (?)$	295°	Diphenylacetone	B.**)	Ausbeute gering, Hydantoinbildung fraglich
Hypothetisches Dimethyl-bis-hydantoin	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \quad \text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{C} \text{---} \text{C} \\ \quad \\ \text{OC} \quad \text{NH} \quad \text{OC} \quad \text{NH} \\ \quad \quad \quad \\ \text{HN-CO} \quad \text{HN-CO} \end{array} (?)$	265 bis 270° (u. Zers.)	Diacetyl	A.**) Cyanhydrin mit Ammoncarb.	10 etwa 20
Phenyl-hydantoin	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{H} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \text{---} \text{NH} \\ \quad \\ \text{OC} \quad \text{CO} \\ \\ \text{NH} \end{array}$	178°	Benzaldehyd Benzyl Phenylmethyl-1,2-diketon	A.*) **) B.**) C.	10 25-30 20 85
Benzyl-hydantoin	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2 \\ \text{H} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \text{---} \text{NH} \\ \quad \\ \text{OC} \quad \text{CO} \\ \\ \text{NH} \end{array}$	190°	Phenyl-acetaldehyd	A.*) **) B.**) C.	10-13 20-25 15 80
Carbäthoxydimethyl-hydantoin	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{OOC-H}_2\text{C-C} \text{---} \text{NH} \\ \quad \\ \text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{OC} \quad \text{CO} \\ \\ \text{NH} \end{array}$	135 bis 137°	Acetessigester	A.**) C.	60 80

†) Erklärung zu Spalte 5: A.=Keton (Aldehyd), HCN u. Ammoncarbonat. B.=Keton (Aldehyd), KCN u. Ammoncarbonat. C.=Keton-(Aldehyd-)Bisulfid. KCN u. Ammoncarbonat.
*) In Ligroin. **) In 50prozent. Alkohol.

In vorstehender Tabelle sind die nach den von uns ausgearbeiteten neuen Methoden dargestellten Hydantoin in einer Übersicht zusammengefaßt, aus der auch Ausgangsmaterial, Methode der Darstellung und Ausbeute zu ersehen sind.

Versuche mit Diketonen

A. Diacetyl

Die Darstellung des Diacetyls erfolgte, nach der von Diels und Stephan¹⁾ ausgearbeiteten Methode, aus Methyläthylketon über das Isonitrosoketon, das aus dem Keton mit Amylnitrit entsteht. Die Ausbeuten an Diacetyl entsprachen im allgemeinen den Angaben der Verfasser. Ein Teil des Isonitrosoketons wurde nicht auf Diacetyl weiterverarbeitet, sondern aus der alkalischen Flüssigkeit isoliert, da es zu der weiter unten beschriebenen Reaktion Verwendung finden sollte.

Das Dicyanhydrin wurde in der Regel mittels wasserfreier Blausäure aus dem Diacetyl bereitet, eine Reaktion, die bei Anwesenheit von einigen Tropfen konz. Kaliumcarbonatlösung quantitativ verläuft. Das so bereitete Dicyanhydrin ist ein kristallisierter Körper vom Schmp. 110°. Bei Zugabe von Bisulfitlösung zu den Ketonen erhielten wir lediglich eine Lösung, die, mit Cyankalium umgesetzt, stets ein gelbliches Öl von diacetylartigem Geruch lieferte, das jedoch nicht kristallisierte. Wurde dieses Öl mit Ammoncarbonat umgesetzt, so entstanden meist Harze, die kleine Mengen des kristallinen Körpers vom Schmp. 265° enthielten, von dem unten noch die Rede sein wird. Derselbe Körper entstand, neben harzigen Produkten, auch bei der unmittelbaren Umsetzung des in Bisulfit gelösten Diacetyls oder Diacetyl-monoxims mit der Mischung aus Cyankali und Ammoncarbonat.

Ein Isonitroso-monocyanhydrin aus dem Isonitrosoketon zu erhalten, gelang nicht; es entstand stets das Dicyanhydrin.

1. Dicyanhydrin des Diacetyls und Ammoncarbonat

Verwendet wurden 7 g eines nach der oben angeführten Methode dargestellten Dicyanhydrins vom Schmp. 108°, und 25 g Ammoncarbonat in 50 g 50prozent. Alkohol. Das Gemisch wurde auf dem Wasserbad 4—5 Stunden auf etwa 50°, dann, zur Entfernung des überschüssigen Ammoncarbonats, 1 Stunde vorsichtig auf 80° erwärmt. Auf der Oberfläche der noch etwa 20% Alkohol enthaltenden Flüssigkeit schwamm ein dunkelgelbes Öl, das nach dem Erkalten langsam erstarrte,

¹⁾ Ber. 45, 2949 (1912).

und aus dem durch vorsichtiges Ausziehen mit warmem Wasser und wäßrigem Alkohol bis zu 25% d. Th. an reinem Produkt erhalten werden konnte, das, aus verdünntem Alkohol und nochmals aus siedendem Wasser umkrystallisiert, unter Dunkel-färbung und Zersetzung bei 265—270° schmolz; es ist schwer löslich in Alkohol, Wasser, verdünnten Laugen und konz. Säuren.

3,255 mg Subst.: 5,064 mg CO₂, 1,337 mg H₂O. — 3,325 mg Subst.: 0,817 ccm N₂ (17°, 721 mm).

C ₈ H ₁₀ O ₄ N ₄	Ber. C 42,46	H 4,46	N 24,78
	Gef. „ 42,29	„ 4,77	„ 27,44

2. Verseifungsprodukt aus obigem Körper

2 g obigen Körpers wurden in 20 g 60prozent. Schwefelsäure gelöst und 4—6 Stunden im Ölbad auf 120—130° erhitzt. Die Schwefelsäure wurde nach dem Verdünnen mit der berechneten Menge Bariumcarbonat entfernt. Durch mehrmaliges Ausziehen des Bariumsulfats mit Wasser und Eindunsten der vereinigten Filtrate wurden 1,3 g eines ziemlich leicht wasserlöslichen, alkoholunlöslichen weißen Körpers erhalten, der nach Aussehen, Verhalten und Geschmack (ganz leicht süßlich) den Charakter einer Aminosäure zeigte. In Alkali und Soda ist der Körper löslich und schmilzt unter Zersetzung bei 280°.

4,400 mg Subst.: 8,555 mg CO₂, 2,540 mg H₂O. — 4,075 mg Subst.: 0,541 ccm N₂ (20°, 719 mm).

C ₈ H ₁₂ O ₄ N ₂	Ber. C 40,88	H 6,87	N 15,9
	Gef. „ 40,63	„ 6,46	„ 14,98

3. Diacetyl, Blausäure und Ammoncarbonat

7 g Diacetyl, 5 g wasserfreie Blausäure und 20 g Ammoncarbonat wurden in 50 ccm 50prozent. Alkohol, analog der S. 24 beschriebenen Methode A.), bei 50—60° in geschlossenem Gefäß umgesetzt und ergaben 1—1,5 g des oben beschriebenen Körpers vom Zersp. 265—270° neben meist dunkelgefärbten Harzen.

4. Diacetyl, Bisulfit, Cyankali und Ammoncarbonat

Auch die Anwesenheit von Bisulfit, die in anderen Fällen den Verlauf der Reaktion günstig beeinflusst, führte beim Diacetyl nicht zu besseren Ergebnissen. Die Ausbeuten be-

wegten sich, beeinträchtigt durch die erwähnte Harzbildung, zwischen 5 und 15 %.

Versuche mit Diacetyl-monoxim (Isonitrosoketon)

Analog der oben erwähnten Dielsschen Methode für Diacetyl wurde das Monoxim, $\text{CH}_3\text{CNOHCOCH}_3$, mit Blausäure in Äther umgesetzt, wobei die Blausäure in mehr als doppeltem Überschuß vorhanden war. Ob hierbei das Cyanhydrin des Monoxims oder gleich ein Dicyanhydrin entsteht, wurde nicht untersucht, sondern nach dem Wegdunsten des Äthers und der Blausäure der Rückstand mit Ammoncarbonat in 50prozent. Alkohol bei $50-60^\circ$ umgesetzt. Es entstand der oben beschriebene Körper vom Zersp. $265-270^\circ$ in etwa 20prozent. Ausbeute.

Ein Versuch mit Monoxim, Bisulfit, KCN und Ammoncarbonat lieferte denselben Körper in nur 5-7prozent. Ausbeute.

B. Benzil

Das Dicyanhydrin wurde aus dem Benzil in Ätherlösung mit einem Überschuß an wasserfreier Blausäure erhalten. Es ist gut kristallisiert und ziemlich stabil und wurde zur völligen Reinigung aus Alkohol-Wasser vorsichtig umkristallisiert.

1. Dicyanhydrin des Benzils und Ammoncarbonat

Das Dicyanhydrin wurde mit einem Überschuß an Ammoncarbonat in 50prozent. Alkohol 5 Stunden auf dem Wasserbad auf $50-55^\circ$ gehalten. Nachdem das überschüssige Ammoncarbonat wie üblich, durch Erwärmen des Reaktionsgemisches auf $70-80^\circ$, entfernt war, schied die klare Lösung beim Erkalten einen gut kristallisierten Körper ab, der nach dem Umkristallisieren aus Wasser den Schmp. 178° zeigte. Die Ausbeute entsprach etwa 20% der erwarteten Menge. Die Analysenwerte stimmten mit den für $(\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_3\text{N}_2)_2 = \text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_6\text{N}_4$ errechneten soweit überein, daß zunächst der Körper für das Bishydantoin gehalten wurde. Nachdem jedoch die Entstehung von Phenylhydantoin aus dem Methyl-phenyldiketon nachgewiesen war (vgl. S. 12f.), wurde auch das Benzylprodukt mit dem aus Benzaldehyd erhaltenen Phenylhydantoin verglichen

und durch Mischschmelzpunkt die Identität der beiden Körper festgestellt.

4,910 mg Subst.: 11,050 mg CO₂, 2,060 mg H₂O. — 3,302 mg Subst.:
0,472 ccm N₂ (17°, 714 mm).

C ₉ H ₉ O ₂ N ₂	Ber. C 61,30	H 4,50	N 15,90
	Gef. „ 61,30	„ 4,69	„ 15,81

2. Benzil, Blausäure und Ammoncarbonat

Bei der Umsetzung von Benzil mit Blausäure und Ammoncarbonat in 50prozent. Alkohol im geschlossenen Gefäß wurde ebenfalls das Phenylhydantoin, allerdings nur in 5—10prozent. Ausbeute, erhalten. Ein Teil des Ausgangsproduktes wurde zurückgewonnen.

Die Verseifung des Hydantoin mit 60prozent. Schwefelsäure ergab die C-Phenyl-aminoessigsäure mit einem Schmelzpunkt zwischen 260 und 270°.

C. Methyl-phenyl-1,2-diketon

1. Umsetzung der Bisulfitverbindung mit Cyankali und Ammoncarbonat

Zu 15 g Methyl-phenyldiketon wurde Bisulfitlösung in geringem Überschuß zugesetzt. Beim Schütteln krystallisierte unter Erwärmung die Bisulfitverbindung des Ketons aus, die mit 15 g Cyankali und 50 g Ammoncarbonat in etwa 100 ccm 50prozent. Alkohol 4—5 Stunden auf dem Wasserbad auf 50—55° erwärmt wurde. Nach Vertreiben des Ammoncarbonats krystallisierte beim Erkalten ein Körper vom Schmp. 178° aus, der jedoch nicht das erwartete unsymm. Bishydantoin darstellte. Die Ergebnisse der Analyse sowie der Schmelzpunkt ließen vielmehr die Identität mit dem Phenylhydantoin erkennen. Das mit 60prozent. Schwefelsäure erhaltliche Verseifungsprodukt erwies sich gleichfalls als α -Amino-phenyl-essigsäure.

D. 1,3-Diketone

Versuche, durch Umsetzung des Dicyanhydrins aus Acetylaceton mit Ammoncarbonat oder des Acetylacetons selbst mit Blausäure und Ammoncarbonat, zum entsprechenden Hydantoin zu gelangen, waren nicht von Erfolg.

E. Oxyketone

Benzoin sowie das auf S. 18f. näher beschriebene Acetyl-phenyl-carbinol wurden nach verschiedenen Methoden auf die Möglichkeit einer Hydantoinbildung untersucht. Bei den Versuchen mit Benzoin wurde stets das Ausgangsmaterial zurückerhalten; bei dem Carbinol trat Verharzung ein, wie S. 39 näher ausgeführt wird.

F. Phenanthrenchinon

Die wasserlösliche Bisulfitverbindung dieses Ketons ergab, mit Blausäure und Ammoncarbonat in der üblichen Weise umgesetzt, einen nach dem Umkrystallisieren noch gelblichen Körper vom Schmelzpunkt etwa 305°. In verdünnter Natronlauge, Ammoniak und Soda löst er sich unter Auftreten einer grünlichen Färbung und wird durch Ansäuern mit verdünnten Mineralsäuren oder Essigsäure wieder ausgefällt. Er ist fast unlöslich in Wasser, Alkohol und Äther, löslich in Pyridin, weniger in Eisessig. Nähere Untersuchungen dieser Reaktion sollen noch erfolgen.

Synthesen von α -Aminosäuren über die entsprechenden Hydantoine

A. Verseifung von Hydantoinen (allgemeines Verfahren)

Die Verseifung der Hydantoine zu den entsprechenden α -Aminosäuren wurde mit 60prozent. Schwefelsäure durchgeführt, die den Vorzug hat, daß hierbei gleich die freien Aminosäuren entstehen.¹⁾

Das Hydantoin wird mit 60prozent. Schwefelsäure, in der es sich leicht löst, einige Stunden auf 120—130°, nötigenfalls bis auf 150° erhitzt, wobei CO₂-Entwicklung zu beobachten ist. Darauf wird mit einem geringen Überschuß von Bariumcarbonat versetzt und zur Entfernung des nebenher entstehenden Ammoncarbonats zum Sieden erhitzt. Nach dem Abfiltrieren des Bariumsulfats und eines etwaigen kleinen Überschusses an Bariumcarbonat wird eingeengt und, wenn nötig, mit Alkohol versetzt. Die Aminosäuren scheiden sich nach längerem Stehen sehr rein ab.

¹⁾ Vgl. auch Näheres Bucherer u. Steiner, Dies. Journ. 140, 305 (1934).

Auf die eben beschriebene Weise wurden erhalten:

1. Phenylalanin aus Benzylhydantoin: Schmelzpunkt im zugeschmolzenen Röhrchen etwa 268°¹⁾; ein auf anderem Wege erhaltenes Phenylalanin vom Schmp. 255° ergab den Mischschmp. 263°, erfuhr also keine Depression.

2. Tyrosin aus p-Oxybenzylhydantoin: Schmp. 290—295° u. Zers. im zugeschmolzenen Röhrchen²⁾. Analyse vgl. beim Kapitel „Tyrosin“.

3. Das Verseifungsprodukt des aus Diacetyl-dicyanhydrin, KCN und Ammoncarbonat erhaltenen Körpers vom Schmelzpunkt 265—270° besitzt Aminosäurecharakter (leicht löslich in Wasser, nicht in Alkohol, Geschmack etwas süß); Schmelzpunkt etwa 280° u. Zers.; Analyse vgl. unter „Diacetyl“.

4. Die Verseifung des aus Benzilcyanhydrin entstandenen Phenylhydantoin ergab Phenylaminoessigsäure (vgl. unter „Benzil“).

5. Die Verseifung des Pentamethylenhydantoin aus Cyclohexanon haben schon Bucherer und Brandt³⁾ durchgeführt; sie erhielten dabei eine Aminosäure vom Schmp. 320°. Behufs Benzoylierung wurden 3 g der Aminosäure in einem mit Rührwerk versehenen Rundkolben in etwa 40 ccm Wasser gelöst und mit $\frac{1}{10}$ Mol. Kaliumbicarbonat versetzt; dann wurden unter Rühren innerhalb 48 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur 5 g Benzoylchlorid tropfenweise zugefügt, und zwar in großen Zwischenräumen. Ein benzoylchloridhaltiger Niederschlag von K_2CO_3 oder $KHCO_3$ wurde als klumpige Masse abfiltriert und das klare Filtrat mit HCl angesäuert. Nach einigen Stunden wurde die Ausscheidung, ein Gemisch von Benzoesäure und Benzoylaminoessigsäure, abfiltriert und nach dem Trocknen die Benzoesäure durch 2-maliges Auskochen mit Ligroin entfernt. Es hinterblieben 4,5 g eines weißen Körpers vom Schmelzpunkt 190°, dessen Zusammensetzung der N-Benzoylverbindung der Hexahydro-anilincarbonensäure entspricht.

4,795 mg Subst.: 11,905 mg CO_2 , 2,950 mg H_2O .

$C_{14}H_{17}O_3N$	Ber. C 67,96	H 6,95
	Gef. „ 67,81	„ 6,88

¹⁾ Erlenmeyer, Ann. Chem. 219, 197 (1883): 260—263°; Sörensen, Chem. Zentralbl. 1903, II, 33: 271—273°.

²⁾ Erlenmeyer, Ann. Chem. 219, 178 (1883): 290—295°.

³⁾ Vgl. dies. Journ. 140, 132 (1934).

B. Tyrosin

Das Tyrosin wurde erhalten über folgende Stufen: Phenylacetaldehyd \rightarrow γ -Benzylhydantoin \rightarrow p-Nitro-benzylhydantoin \rightarrow p-Amino-benzylhydantoin \rightarrow p-Oxy-benzylhydantoin \rightarrow Tyrosin.

Bei der Überführung des Phenylacetaldehyds in Benzylhydantoin bewährte sich am besten die „direkte“ Methode, d. h. die Umsetzung der Bisulfitverbindung mit KCN und Ammoncarbonat in 50 Prozent. Alkohol.

1. Benzylhydantoin

21,9 g trockene, mit Äther gewaschene Bisulfitverbindung (aus 11,7 g Aldehyd) wurden in eine Suspension von 10 g Cyankali und 40 g Ammoncarbonat in 200 g 50 Prozent. Alkohol eingetragen und unter langsamem Rühren 4 Stunden auf 50 bis 60° gehalten, dann $\frac{1}{2}$ Stunde auf 70—80° erhitzt, um das überschüssige Ammoncarbonat zu entfernen. Aus der homogenen Lösung schied sich beim längeren Stehen das Hydantoin in schönen Nadeln ab. Ausbeute bei Verwendung von frischem, reinem Phenylacetaldehyd bis 80% d. Th. Weiße Nadeln, Schmp. 190°, löslich in heißem Wasser und Alkohol, fast unlöslich in Äther, unlöslich in Ligroin und Benzol.

4,545 mg Subst.: 10,494 mg CO₂, 2,106 mg H₂O. — 3,957 mg Subst.: 0,523 ccm N₂ (17°, 715 mm).

C ₁₀ H ₁₀ O ₂ N ₂	Ber. C 68,13	H 5,30	N 14,74
	Gef. „ 62,97	„ 5,18	„ 14,64

2. Nitrobenzylhydantoin

4 g Benzylhydantoin wurden in 12 g konz. Schwefelsäure gelöst, dann wurde auf -10° abgekühlt und tropfenweise aus einer Bürette unter Rühren 1 ccm rauchende Salpetersäure zugegeben, wobei die Temperatur nicht über -5° stieg. Das Reaktionsgemisch blieb einige Zeit in der Kälte, dann bei Zimmertemperatur stehen und wurde darauf unter lebhaftem Rühren in 500 ccm Eiswasser langsam eingegossen. Im ersten Augenblick erfolgte eine ölige, dann aber sofort krystallin werdende Ausscheidung eines Gemisches von o- und p-Verbindung in 95 Prozent. Ausbeute. Die Mengenverhältnisse waren bei den einzelnen Versuchen verschieden, meist überwog die p-Verbindung. Die Trennung erfolgte durch mehrfaches Aus-

ziehen des trocknen Gemisches mit Methylalkohol, in dem die p-Verbindung bedeutend weniger löslich ist als die o-Verbindung. Beide lassen sich aus 50 Prozent Alkohol, auch aus 70 Prozent Essigsäure und endlich aus viel heißem Wasser umkrystallisieren. Das Schmelzen erfolgt nach lange vorher einsetzender Bräunung unter Zersetzung, und zwar schmolz das p-Produkt bei 240—245°, das o-Produkt nach 6maliger Umkrystallisation aus Alkohol-Wasser bei 213—215°.

p-Produkt: 3,087 mg Subst.: 0,500 ccm N₂ (21,5°, 717 mm). — o-Produkt: 3,758 mg Subst.: 0,606 ccm N₂ (16°, 716 mm).

C ₁₀ H ₈ O ₄ N ₂	Ber. N 17,87	Gef. N p-Verbindung 17,71
		o- „ 17,91

3. p-Oxybenzylhydantoin

Die Überführung der Nitro- in die Oxyverbindung erfolgte über Amino- und Diazoniumverbindung, jedoch wurden diese beiden Zwischenstufen nicht isoliert.

Die Reduktion wurde mit Zinn und Salzsäure in der Wärme durchgeführt. Das in der 10 Prozent Salzsäure bei etwa 60° schwer lösliche Nitroprodukt löste sich mit zunehmender Reduktion. Nachdem diese beendet war, wurde das Zinn mit Schwefelwasserstoff entfernt und auf dem Wasserbad das Filtrat bis fast zur Trockne eingedampft. Dann wurde mit 10 Prozent H₂SO₄ aufgenommen und bei 0° mit der berechneten Menge Natriumnitrit diazotiert. Nach einigem Stehen wurde auf dem Wasserbad 2 Stunden auf etwa 90° erwärmt, wobei eine manchmal ziemlich intensive Rotfärbung der Flüssigkeit auftritt. Beim Erkalten, meist erst beim Stehen über Nacht, scheidet sich das Oxybenzylhydantoin in kleinen, zunächst noch rötlich oder bräunlich gefärbten Krystallen ab, die sich aber durch Kochen ihrer wäßrigen Lösung mit Tierkohle leicht reinigen lassen. Im eingeengten Filtrat scheiden sich beim Erkalten weiße Kristalle vom Schmp. 260—262° ab. Das Schmelzen zu einer farblosen Flüssigkeit erfolgt beim reinen Präparat ohne Aufschäumen; erst beim Weitererhitzen scheint Zersetzung einzutreten.

4. Verseifung des p-Oxybenzylhydantoins

Die Verseifung zur entsprechenden Aminosäure, dem Tyrosin (S. 86), erfolgte mit 60 Prozent Schwefelsäure, und

zwar wurde 1 g des Hydantoin's mit etwa 20 g 60 prozent. H_2SO_4 etwa 2 Stunden auf $120-130^\circ$ gehalten. Die Schwefelsäure wurde wie üblich mit Bariumcarbonat entfernt und nach dem Abfiltrieren des Bariumsulfats das Filtrat stark eingeengt. Das Tyrosin scheidet sich in Form weißer Flocken vom Zersp. 262° im zugeschmolzenen Röhrchen ab, die unter dem Mikroskop eine krystalline Beschaffenheit des Körpers erkennen lassen.

4,160 mg Subst.: 9,130 mg CO_2 , 2,325 mg H_2O . — 2,910 mg Subst.: 0,210 ccm N_2 (20° , 713 mm).

$C_9H_{11}O_3N$	Ber. C 59,65	H 6,12	N 7,73
	Gef. „ 59,78	„ 6,25	„ 7,66

C. Versuche in Richtung der Ephedrin-carbonsäure (vgl. S. 18 ff.)

1. Die Darstellung des Acetyl-phenyl-carbinols

erfolgte über das Phenylacetone, indem ein H der CH_2 -Gruppe durch OH ersetzt wurde.

Als am besten geeignet zur Darstellung des Phenylacetons erwies sich das Gemisch der Bariumsalze der Phenyllessigsäure und der Essigsäure, die bei der trockenen Destillation in Hartglas- oder Kupferretorten das Keton in befriedigender Ausbeute ergaben. Die Destillation des Rohproduktes bei gewöhnlichem Druck lieferte u. a. stets etwas Diphenylacetone vom Schmp. 35° . Was von $200-230^\circ$ überging, wurde gesondert abgenommen und diese Fraktion mit Bisulfitlösung behandelt. Die krystallisierte Bisulfitverbindung des Phenylacetons wurde durch Umkrystallisieren aus Alkohol von 40% gereinigt und mit Soda das Keton in Freiheit gesetzt. Siedepunkt bei neuerlicher Destillation 215° .

Bromphenylacetone. Die Bromverbindung wurde aus dem Phenylacetone nach der von Kolb¹⁾ angegebenen Methode mit Brom-Eisessig als gelbliches, die Augen stark reizendes Öl erhalten.

Das Acetat des Acetyl-phenyl-carbinols erhielten wir aus dem Bromid mit Kaliumacetat in abs. Alkohol; hellgelbes Öl vom Siedep. $165-170^\circ$ bei 40 mm Hg.

Freies Acetyl-phenyl-carbinol entsteht aus dem Acetat durch Verseifen mit $BaCO_3$. Es wurde gereinigt durch Destil-

¹⁾ Ann. Chem. 291, 266 (1896).

lation im Vakuum und siedet bei 135°/40 mm Hg; es gibt keine Bisulfitverbindung.

2. Umsetzungen des Acetyl-phenyl-carbinols

a) Eine Mischung aus Acetyl-phenyl-carbinol, Blausäure und Ammoncarbonat, in 50prozent. Alkohol 5—6 Stunden auf 45—55° gehalten, lieferte lediglich verharzte Produkte von hell- bis dunkelgelber Farbe. Meist wurde daneben noch etwas unverändertes Ausgangsmaterial isoliert.

b) Acetyl-phenyl-carbinol, Cyankalium und Ammoncarbonat ergaben, in 50prozent. Alkohol auf 50° erhitzt, ebenfalls neben unverändertem Ausgangsmaterial nur Harze. Auch die Anwesenheit von Bisulfit vermochte nicht, die Reaktion zu dem gewünschten Ziel zu lenken.

3. Darstellung des Methyl-benzyl-hydantoin aus Phenylaceton

Die Bisulfitverbindung des Phenylacetons wurde mit der molekularen Menge Cyankali und etwas mehr als 3 Mol. Ammoncarbonat in 50prozent. Alkohol 5—6 Stunden auf 50—55° gehalten. Aus der am Schluß noch 10—15% Alkohol enthaltenden Lösung krystallisierte das Methyl-benzylhydantoin in farblosen Krystallen, die nach dem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol den Schmp. 225° zeigten.

4,445 mg Subst.: 0,568 ccm N₂ (22°, 716 mm).

C₁₁H₁₃O₃N₂ Ber. N 13,80 Gef. 13,93

4. Versuche zur Darstellung des Methyl- ω -brombenzyl- hydantoin II (vgl. S. 19)

a) 2 g des Hydantoin (I) wurden in 20 ccm Eisessig gelöst, mit 0,8 g Brom versetzt und im Einschmelzrohr über Nacht auf 100° gehalten. Beim Aufarbeiten wurde das Ausgangsmaterial unverändert zurückgewonnen.

b) 1 g des Hydantoin wurde in 10 ccm Eisessig gelöst und nach Zugabe einer sehr geringen Menge Jod mit 0,8 g Brom versetzt. Die Mischung wurde bei gewöhnlicher Temperatur eine Woche lang dem Sonnenlicht ausgesetzt. Auch aus diesem Versuch wurde das Hydantoin unverändert zurückgewonnen.

c) Die Einwirkung von Brom auf das in Äther, Chloroform oder Schwefelsäure gelöste Hydantoin und die Einwirkung von Brom-Eisessig auf das ungelöste Hydantoin waren ebenfalls nicht von Erfolg.

Versuche zur Synthese von β ,N-alkylierten Hydantoinen

1. Cyanhydrin, Methylamin-chlorhydrat und Bicarbonat

6 g Cyanhydrin aus Aceton, 3,5 g Methylamin-HCl und 7 g Natriumcarbonat, in 30 g 50prozent. Alkohol suspendiert, wurden 5—6 Stunden auf 50° gehalten und dann über Nacht stehen gelassen. Das Cyanhydrin schied sich unverändert wieder ab.

Ein analoger Versuch mit dem Cyanhydrin des Cyclohexanons verlief in derselben Weise.

2. Methylaminonitril und Kohlensäure

Durch eine Lösung des Methylaminonitrils aus Aceton in 50prozent. Alkohol wurde einige Stunden CO_2 geleitet. Eine geringfügige Krystallisation erwies sich als Dimethylhydantoin, das seine Entstehung wohl einem Gehalt des Ausgangsmaterials an Aminonitril verdankte. Im übrigen wurde das Ausgangsmaterial unverändert zurückgewonnen.

Analog verliefen Versuche mit dem Methylaminonitril aus Cyclohexanon.

Synthese unter Anwendung von Schwefelkohlenstoff statt Kohlensäure

1. Cyanhydrin aus Cyclohexanon, Ammoniak und CS_2

a) 6,25 g Cyanhydrin (0,05 Mol.) wurden mit 4 g CS_2 (kleiner Überschuß) und 35 g 25prozent. wäbrigem Ammoniak vermischt, unter Zusatz von soviel Alkohol, daß keine Entmischung eintrat. Die Lösung färbte sich allmählich gelb, nach einigen Stunden erfolgte eine krystalline Abscheidung. Auf dem Filter blieben 3 g eines gut krystallisierten, weißen Körpers vom Schmp. 225°, der sich als identisch mit dem von Bucherer und Brandt¹⁾ beschriebenen Reaktionsprodukt

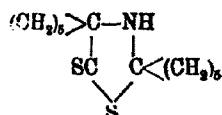
¹⁾ Vgl. dies. Journ. 140, 147 (1934).

aus dem Cyanhydrin des Cyclohexanons und Schwefelammon erwies.

Eine Verseifung durch 24stündiges Kochen mit 10prozent. Schwefelsäure verlief unter H_2S -Entwicklung und ergab die α -Amino-hexahydro-benzoesäure vom Schmp. 320° (identifiziert durch den Mischschmelzpunkt).

Aus dem Filtrat vom Körper vom Schmp. 225° kristallisierte beim Eindunsten im Vakuum eine Verbindung vom Schmp. 190° . Beim Umkristallisieren aus Benzol erhielten wir goldgelbe Blättchen, die in der Aufsicht (unter dem Mikroskop) violette Reflexe zeigen; Schmelzpunkt nach zweimaligem Umkristallisieren 195° .

Aus der Analyse ergibt sich die Formel $C_{13}H_{21}NS_2$. Ob die Konstitution des Körpers der Strukturformel



entspricht, ist noch nicht bewiesen. Eine gewisse Wahrscheinlichkeit hierfür ergibt sich aus einer Parallele zu zwei von Bucherer und Brandt erhaltenen Körpern (näheres vgl. Theoretischer Teil, S. 22f.).

5,005 mg Subst.: 11,280 mg CO_2 , 3,620 mg H_2O . — 3,102 mg Subst. 0,147 ccm N_2 (18° , 716 mm). — 0,1551 g Subst.: 0,2830 g $BaSO_4$.

$C_{13}H_{21}NS_2$	Ber.	C	61,12	Gef.	C	61,47
		H	8,29		H	8,08
		N	5,49		N	5,24
		S	25,12		S	25,07
			100,02			99,86

b) Wiederholungen dieses Versuchs lieferten, trotzdem nur die Mengenverhältnisse der reagierenden Stoffe etwas geändert wurden, teilweise abweichende Ergebnisse. Die Gesetzmäßigkeiten, nach denen die Entstehung der verschiedenen Körper erfolgt, sind noch nicht genau festgelegt, da bisher noch keine systematischen Versuchsreihen vorliegen.

So entstand aus einem Ansatz von 12,5 g Cyanhydrin (0,1 Mol.) aus Cyclohexanon, 20 ccm 25prozent. Ammoniak (0,3 Mol.) und 8 g CS_2 (0,1 Mol.) ohne Lösungsmittel beim Durchschütteln und eintägigem Stehen eine beträchtliche

Menge eines gelben, gut krystallisierten Körpers vom Schmelzpunkt 261—265°, der noch nicht genau untersucht wurde. Auch die Mengenverhältnisse, in denen diese drei Körper vom Schmp. 195, 225 und 261—265° entstanden, waren nicht immer die gleichen.

c) Cyanhydrin aus Cyclohexanon, CS_2 und gasförmiges Ammoniak. 12,5 g Cyanhydrin und 15,0 g CS_2 (Überschuß) wurden in 35 ccm Äther gelöst. Darauf wurde während etwa einer Stunde in langsamem Strom gasförmiges Ammoniak durchgeleitet.

Es entstanden 7 g eines goldgelben Krystallgemisches, das schon auf dem Wasserbad schmolz. Dieses Reaktionsprodukt war jedoch nicht einheitlich. In geringer Menge ließ sich beim Umkrystallisieren aus Toluol der von Bucherer und Brandt beschriebene Körper vom Schmp. 223° isolieren, ferner ergab ein Auszug mit Benzol den oben erwähnten Körper vom Schmp. 195°. In größerer Menge war ein Körper vom Schmp. 72—75° vorhanden, der mit der von Bucherer und Brandt aufgefundenen Verbindung vom Schmp. 70—75° identisch sein dürfte. Eine völlige Klärung der augenscheinlich etwas komplizierten Vorgänge ist in Aussicht genommen.

d) Cyanhydrin aus Aceton, CS_2 und wäßrigem NH_3 . 8,5 g Cyanhydrin aus Aceton und 8 g CS_2 wurden mit 12 ccm einer 25prozent. NH_3 -Lösung und 20 ccm Alkohol (es tritt Lösung ein) drei Tage stehen gelassen. Es zeigte sich im Laufe dieser Zeit in der Lösung eine Krystallisation feiner, sehr gut ausgebildeter Nadeln, die sich verstärkte, als das Reaktionsgemisch nach kurzem Erwärmen auf dem Wasserbad wieder einige Stunden sich selbst überlassen wurde. Der entstandene noch etwas gelbliche Körper krystallisierte in Nadeln oder Blättchen vom Schmp. 153° und erwies sich als identisch mit dem von Bucherer und Brandt¹⁾ erhaltenen Kondensationsprodukt aus dem Cyanhydrin des Acetons und Schwefelammon. Er ist leicht löslich in Alkohol, schwerer in Äther und Benzol, jedoch auch löslich in heißem Wasser. Nach dem Umkrystallisieren aus 30prozent. Alkohol oder aus Benzol lag der Schmelzpunkt bei 154—155°.

¹⁾ Vgl. dies. Journ. 140, 150 (1934).

4,290 mg Subst.: 8,310 mg CO₂, 3,245 mg H₂O.

C ₇ H ₁₁ N ₃ S	Ber. C 53,10	H 8,91
	Gef. „ 52,85	„ 8,46

2. Cyanhydrin aus Aceton, CS₂ und gasförmigem NH₃

Beim Einleiten von gasförmigem NH₃ in eine Mischung aus äquivalenten Mengen des Cyanhydrins aus Aceton und CS₂ entstanden sowohl ohne Lösungsmittel als auch in Ätherlösung gut krystallisierte Reaktionsprodukte, die sich bei näherer Untersuchung als eine Mischung aus dem vorhin beschriebenen Körper vom Schmp. 155° und einem anderen vom Schmp. 297° erwiesen. Die Trennung wurde durch Umkrystallisieren aus Wasser vorgenommen, worin der Körper vom Schmp. 155° leichter löslich ist als der hochschmelzende, der übrigens in viel geringerer Menge entsteht. Auch mit verdünntem Alkohol läßt sich die Trennung bewerkstelligen; das hochschmelzende Produkt ist darin wenig löslich. Die nähere Untersuchung dieses letzteren Reaktionsproduktes steht noch aus.

3. Amino-isobuttersäure-nitril (aus Aceton) und CS₂

8,4 g Aminonitril und 8 g CS₂ in 30 ccm Äther wurden bei gewöhnlicher Temperatur über Nacht stehen gelassen. Es wurde ebenfalls eine Mischung der oben angegebenen Körper vom Schmp. 155° und vom Schmp. 297° erhalten. Das Mischprodukt entstand, in Form von hellgelben Nadeln, auch ohne Lösungsmittel.

4. Methylaminonitril (aus Cyclohexanon) und CS₂

Das Methylaminonitril reagierte nicht mit CS₂. Die Versuche wurden in Ätherlösung sowie auch ohne Lösungsmittel durchgeführt, wobei wohl geringe Gelbfärbung, aber keine faßbaren Produkte auftraten.

Mitteilung aus dem Organisch-chemischen Institut der Deutschen Technischen Hochschule in Prag (Vorstand: Prof. Dr. Wenzel)

Über den Einfluß der Doppelbindung in α, β -ungesättigten fettaromatischen Dicarbonsäuren auf die Verseifungsgeschwindigkeit ihrer Ester

Von Hugo Pohl

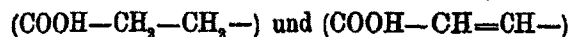
Mit 3 Figuren

(Eingegangen am 28. Juni 1934)

Ausgehend von der Annahme, daß für die Veresterungsgeschwindigkeit organischer Säuren die Wasserstoffionenkonzentration in der Lösung von ausschlaggebender Bedeutung sei, müßte man aus dem Verhältnis der Dissoziationskonstanten der Zimtsäure und der Hydrozimtsäure die Vermutung schöpfen, daß die Veresterung wie auch die Verseifung der Ester der entsprechenden in β -Stellung aromatisch substituierten Säuren bei ersterer mit größerer Geschwindigkeit verlaufen müßte als bei letzterer. Die Selbstveresterung dieser Säuren, die in alkoholischer Lösung ohne Zusatz von Mineralsäure sich vollzieht, erfolgt demgegenüber mit Geschwindigkeiten, die sich gerade umgekehrt wie die Dissoziationskonstanten verhalten¹⁾. Die Doppelbindung in α, β -Stellung bewirkt also in dieser Hinsicht ein auffallend unterschiedliches Verhalten im Vergleich mit den gesättigten Verbindungen. Den einfachsten aliphatischen Fall, in welchem die α, β -Stellung der Doppelbindung zugleich mit einer gesättigten Dreikohlenstoffkette in einer Dicarbonsäure sich auswirken kann, stellt die Glutaconsäure

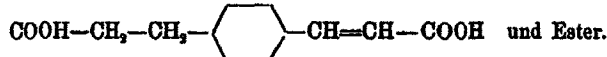
¹⁾ Thomas u. Sudborough, Journ. chem. Soc., London 101, 317 (1912); Chem. Zentralbl. 1912, I, 1433.

dar; doch wird gerade ihre Chemie durch eine große Zahl von komplizierenden Momenten unübersichtlich und schwer eindeutig auswertbar, wobei in erster Linie an die vielumstrittene, neuerdings wohl sichergestellte^{1) 2)} Wanderung der Doppelbindung zu denken ist, ferner aber auch an räumliche Isomerie, Dimerie und vieles andere. Vorliegende Arbeit befaßt sich nun im experimentellen Teile damit, Ester von zwei-basischen Säuren darzustellen, welche die Gruppen



derart voneinander getrennt enthalten, daß eine direkte gegenseitige Beeinflussung oder gar Wanderung eines beweglichen Wasserstoffatoms unmöglich erscheint. Zu diesem Zwecke wurde ein Benzolkern zwischen diese zwei Gruppen eingeschoben, der letztere in p-Stellung trägt. Durch den Vergleich der Verseifungsgeschwindigkeiten der Ester der vollkommen in den beiden Seitenketten hydrierten Säure mit dem in beiden Seitenketten ungesättigten und schließlich mit dem nur in einer Seitenkette gesättigten, in der anderen aber ungesättigten Ester sollte ein Anhaltspunkt dafür gewonnen werden, ob die Stellung der Doppelbindung zum Carbäthoxyl in dessen Verseifungsgeschwindigkeit zum Ausdruck kommt. Demzufolge besteht nachfolgende Arbeit aus

I. Darstellung der Säuren:



II. Aus der zeitlichen Verfolgung der Verseifung der Ester.

Die Wege zur Gewinnung der vorstehend angeführten Verbindungen sind in folgender Fig. 1 zusammengestellt.

¹⁾ Urushibara, Bull. soc. chim. Jap. 3, 200 (1928); Chem. Zentralbl. 1928, II, 1870.

²⁾ Kon u. Nanji, Journ. chem. Soc., London 1930, 775; Chem. Zentralbl. 1930, II, 40; Journ. chem. Soc., London 1931, 560 (Chem. Zentralbl. 1931, I, 8102).

Zur Verseifung von Estern kann man sich zweier wesentlich verschiedener Methoden bedienen: der sauren und der alkalischen Verseifung.

Erstere trägt für Ester einbasischer Säuren offenkundig monomolekularen Charakter; die Geschwindigkeit ist daher jederzeit der momentanen Esterkonzentration proportional ($-\frac{dx}{dt} = kx$, wobei x = Esterkonzentration zur Zeit t ist), einen entsprechenden H_2O -Überschuß vorausgesetzt.

Für zwei- und mehrbasische Säuren liegen die Verhältnisse nicht ganz so einfach. Die saure Verseifung von Estern zweibasischer Säuren wurde von Ostwald¹⁾ als stufenweise verlaufend gekennzeichnet, wobei die zweite Stufe mit wesentlich geringerer Geschwindigkeit verlaufen soll.

Obwohl die saure Verseifung experimentell ziemlich einfach durchführbar und gut theoretisch auswertbar erschien, konnte sie auf die Ester der p-Phenylendiacylsäure, der p-Phenylendipropionsäure und der β, β' -p-Phenylenacrylpropionsäure keine Anwendung finden. Denn abgesehen von der vollkommenen Wasserunlöslichkeit dieser Verbindungen, die auch bei der alkalischen Verseifung unangenehm ist, entstehen bei der sauren Verseifung ja die selbst in Alkohol so gut wie unlöslichen Säuren, so daß eine scharfe Bestimmung der Acidität durch Titration mit Alkali vereitelt wird. Die schließlich angewandte alkalische Verseifung in alkoholischer Lösung mußte in möglichst verdünntem Alkohol durchgeführt werden, um das durch Titration mit Säure ermittelte freie Alkali auch möglichst vollständig in die für die verseifende Wirkung maßgeblichen Ionen gespalten zu erhalten. Die entstehenden Verseifungsprodukte, Alkohol und Kalisalze, sind einerseits in verdünntem Alkohol hinreichend löslich, andererseits auf die Bestimmung des verbleibenden freien Alkalis ohne Einfluß.

Die alkalische Verseifung verläuft für die Ester einbasischer Säuren sicher bimolekular:

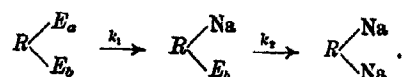
$$\frac{dx}{dt} = k(a - x)(b - x).$$

(x = Konzentration des ungesättigten Esters, a = Anfangskonzentration des Alkalis, b = Anfangskonzentration des Esters.)

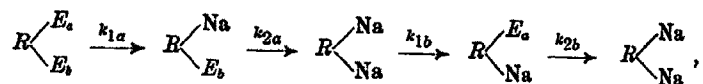
¹⁾ Lehrbuch II, 2, 278.

$$k = \frac{1}{a-b} \cdot \frac{1}{t} \ln \frac{a-x}{b-x} \cdot \frac{b}{a}$$

Im Falle mehrbasischer Säuren war zu erwarten, daß wiederum stufenweise Verseifung bimolekularen Charakters erfolgen würde, da aus Wahrscheinlichkeitsgründen eine trimolekulare Reaktion nicht anzunehmen ist. Durch Verseifung in erster Stufe entsteht das Alkalisalz der Estersäure, deren Anion in zweiter Stufe gespalten wird. Die Spaltung wird durch Hydroxylionen bewirkt. Diese, gleichfalls Anionen, werden vom Anion der Estersäure abgelenkt, so daß k_2 (Reaktionskonstante der Verseifung in zweiter Stufe) bedeutend kleiner sein muß. Meyer¹⁾ hat sich mit der alkalischen Verseifung der Polyester sowohl mehrwertiger Alkohole als auch mehrwertiger Säuren eingehend beschäftigt und dargelegt, daß bei der alkalischen Verseifung des Diesters einer Dicarbonsäure, deren Carboxyle gleichartig sind, zwei Reaktionskonstanten auftreten:

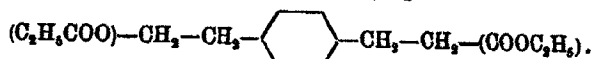


Sind die beiden Carboxyle hingegen ungleichartig, so sind 4 Konstanten anzunehmen:



die als Funktion von Alkaliverbrauch und Zeit graphisch dargestellt, einander derart überdecken, daß nahezu der Verlauf einer einzigen bimolekularen Reaktion vorgetäuscht wird. Im vorliegenden Falle handelt es sich um den

1. Diäthylester der p-Phenylendipropionsäure:



2. Diäthylester der p-Phenylendiacylsäure:



3. Diäthylester der β,β -p-Phenylacrylpropionsäure:



¹⁾ Ztschr. phys. Chem. [3] 67, 257 (1909).

Der zuletzt angeführte Ester ist unsymmetrisch, da das eine Carbäthoxyl eine Doppelbindung in α, β -Stellung besitzt, das andere dagegen nicht. Es war von Interesse festzustellen, ob sich diese Art von Unsymmetrie in der gleichen Weise bei der Verseifung verrät, wie dies bei Camphersäure beschrieben wurde.

Eine Darstellung der sauren Ester zwecks eindeutiger Bestimmung der Reaktionskonstanten in zweiter Stufe, die eine einzige ungestörte bimolekulare Reaktion sein muß, gelang nur im Falle der beiden symmetrisch gebauten Ester durch partielle Verseifung, während bei der unsymmetrischen p-Phenylacrylpropionsäure eine Trennung der beiden sauren Ester nicht gelang.

Als die ersten Versuche mit der Verseifung des p-Phenyldiacrylsäure-diäthylesters angestellt wurden, stellte es sich heraus, daß infolge der Löslichkeitsverhältnisse bei Bestimmungen in $1/100$ molaren Lösungen diese mindestens 70% Alkohol enthalten müssen, wenn man das System homogen erhalten will. Da hierbei die vollkommene Dissoziation des in äquivalenter Menge vorhandenen KOH (die Lösung ist $1/50$ normal daran) zweifelhaft erscheint, die Herstellung der sauren Ester der gesättigt-ungesättigten Säure auch nicht gelang, und bei dieser auch selbst mit Hilfe der beiden sauren Ester k_{1a} und k_{1b} (die zwei Reaktionskonstanten der Verseifung in erster Stufe) nicht bestimmbar wären, wurde von einer Berechnung von Konstanten überhaupt abgesehen. Statt dessen wurde der Alkaliverbrauch mit fortschreitender Reaktionsdauer verfolgt und graphisch dargestellt. Da hierin das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten gut zum Ausdruck kommt, wird der Zweck erreicht, die den Estern der beiden „Glutaconsäurehälften“ entsprechenden Verseifungsgeschwindigkeiten einander gegenüberzustellen.

Es wurden genau gemessene Mengen Esterlösung und Alkali, beide von bekanntem Gehalt, gemischt und nach einer abgestoppten Zeit die Reaktion durch gemessenen Säurezusatz und Eis momentan zum Stillstand gebracht. Die zur Neutralisation des anfangs zugesetzten Alkalis benötigte Säuremenge, vermindert um die genaue Menge der zur Neutralisation des freien Alkalis der betreffenden Bestimmung erforderlichen Säure, entspricht dem Verbrauch durch den Ester.

Zunächst wurden die beiden den „Glutaconsäurehälften“ entsprechenden Monocarbonsäuren, die Zimt- und Hydrozimsäure, verglichen. Aus dem zeitlichen Verlauf der Verseifung der Äthylester durch KOH in 45 Prozent Alkohol wurden unter Zugrundelegung eines bimolekularen Reaktionsverlaufs folgende Konstanten bestimmt:

Zimsäure $k_{25}^{\circ} = 0,14$; Hydrozimsäure $k_{25}^{\circ} = 0,51$.

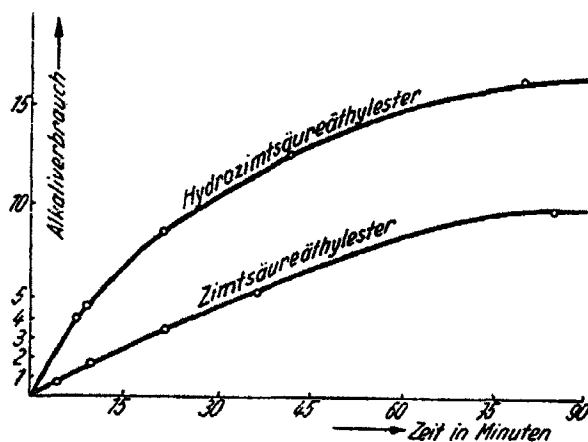


Fig. 2 (Daten zum Diagramm s. S. 58 im experimentellen Teil)

Die Verseifung der Diäthylester der drei Dicarbonsäuren wurde in 70 Prozent Alkohol vorgenommen. Die Unterschiede im Verhalten der drei Ester treten in der graphischen Darstellung (vgl. Fig. 3) klar hervor.

Aus den an Zimt- und Hydrozimsäureester ausgeführten Bestimmungen geht die hemmende Wirkung der α, β -Doppelbindung deutlich hervor. Aus dem Verseifungsverlauf bei den Dicarbonsäureestern ist ein deutlicher Unterschied zwischen den symmetrischen, beiderseits gesättigten und beiderseits ungesättigten Verbindungen einerseits, und der unsymmetrischen, gesättigt-ungesättigten Verbindung andererseits ersichtlich.

Der Verlauf der Verseifung im Falle des unsymmetrischen β, β' -p-Phenylacryl-propionsäure-diäthylesters ist demnach analog dem von Meyer bei der Camphersäure beobachteten. Während aber bei letzterer der unsymmetrische Bau auf steri-

sche Ursachen zurückzuführen ist, wird dies im vorliegenden Falle durch die Doppelbindung der Seitenkette verursacht.

Bemerkenswert ist der Umstand, daß die Verseifung des gesättigt-ungesättigten Esters Werte liefert, welche nicht, wie zu erwarten, in der Mitte zwischen den mit den beiderseits gesättigten und beiderseits ungesättigten Verbindungen erhal-

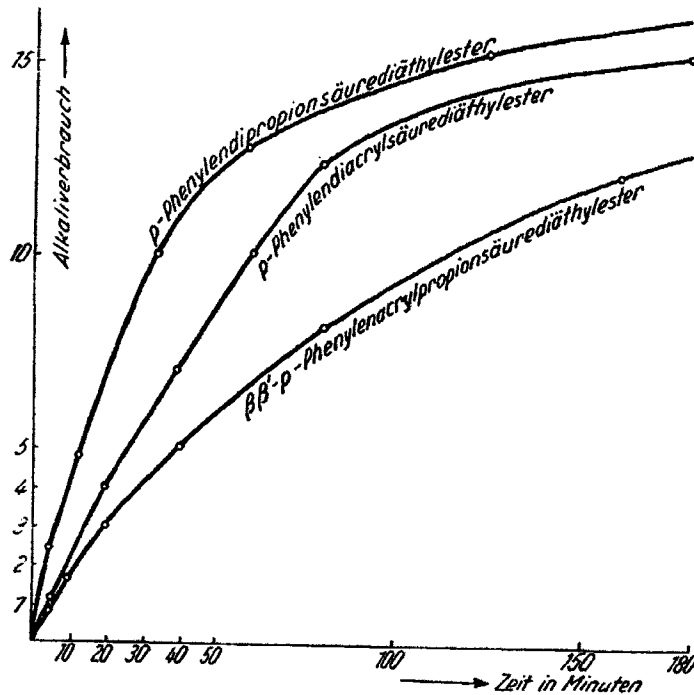


Fig. 8 (Daten zum Diagramm s. S. 59 im experimentellen Teil)

tenen Werten liegen, sondern durchwegs tiefer sind. Dies läßt den, wenn auch nicht strengen Schluß zu, daß auch die freie Säure die niedrigsten Dissoziationskonstanten haben dürfte.

Experimenteller Teil

(Vgl. Arbeitsplan auf S. 46)

Bromierung des p-Xylols

Zur Gewinnung der schließlich darzustellenden Produkte sind p-Xylol und dessen in den Seitenketten bromierte Ab-

kömlinge geeignete Ausgangsmaterialien. Dibromid und Tetrabromid können auf Terephthalaldehyd verarbeitet, Tribromid der Malonestersynthese unterworfen werden. Versuche, dieses letztere der vorhandenen Literatur¹⁾ folgend, zu isolieren, führten zu keinem Resultat. Daher ist der schließlich gefundene Weg zu dieser Verbindung breiter dargestellt.

Die Bromierung in der Seitenkette wird durch den Einfluß von Licht und hoher Temperatur begünstigt. Bromierung im Licht einer Bogenlampe lieferte bei stürmischer Reaktion fast nur verharzte Produkte; deshalb wurde schließlich im Ölbad gearbeitet.

Dibromid wurde in 28prozent. Ausbeute bei der Einwirkung von 92 g Br auf 25 g p-Xylol in der Siedehitze nach Entfernung niedriger und höher bromierter Produkte¹⁾ mit Petroläther erhalten. Diese letzteren sollen¹⁾ beträchtliche Mengen Tribromid enthalten; doch wiesen alle auch mehrmals aus Chloroform, Petroläther, Alkohol und Benzol umkrystallisierten Nebenprodukte einen zwischen 96 und 100° liegenden Fließpunkt auf, während für Tribromid 106° (Thorpe) bzw. 116° (A. Le Canec) angegeben werden. Der Bromgehalt dieser Produkte bewegte sich von 64,28—66% bei 69,93% Brom des Tribromids. Bei Einwirkung von 90 g Br auf 20 g p-Xylol bei 120° entsteht ein zwischen 98 und 112° schmelzendes krystallines Produkt, das nach Waschen mit Petroläther und Umkrystallisieren aus Alkohol bei 108—109° schmilzt. Durch Chloroform läßt es sich jedoch in mehrere Fraktionen zerlegen.

Fraktion	I	II	III	IV
Fließpunkt . . .	165°	115—130°	112—128°	107—108°
Substanz (mg) . .	4,895	5,012	5,085	4,965
AgBr (mg) . . .	8,631	8,573	8,645	8,260
% Br	77,03	72,80	72,34	70,80

Berechnet für Dibromid 60,57% Br

„ „ Tribromid 69,93% Br

„ „ Tetrabromid 75,80% Br

Während also auf diesem Wege kein Tribromid isoliert werden konnte, wurde beim Aufarbeiten der Mutterlaugen, die beim Umkrystallisieren des weiter unten beschriebenen Tetra-

¹⁾ Atkinson u. Thorpe, Journ. Chem. Soc., London 91, 1697 (1907).

bromxylols aus Chloroform verbleiben, ein Körper vom Schmelzpunkt 112° isoliert.

Nachfolgend die Krystallfraktionen der Mutterlauge:

Fraktion	I	II	III	IV	
Fließpunkt . .	155°	132°	114°	112°	
Substanz (mg) .	3,324	4,550	5,211	5,020	4,374
AgBr (mg) . .	6,829	7,950	8,673	8,226	7,202
% Br	76,0	74,35	70,82	69,73	70,07
Ber. für Tribromid 69,98% Br				69,90% Br	

Das bei 112° schmelzende Produkt ist vollkommen verschieden von den früher erhaltenen (Schmp. $107-108^\circ$) und liefert beim Kochen mit Pottaschelösung ein gelbes Öl, das alle Reaktionen des Aldehydalkohols besitzt. Es ist also Tribromxylol:



Darstellung des Tetrabromids¹⁾. Zu 20 g siedendem p-Xylol (Ölbad) werden 118 g Br, das im Zuleitungsrohr verdampft, zugeführt. Der Bromzulauf soll mindestens $2\frac{1}{2}$ Stdn. währen, die Temperatur von 139° bei Beginn auf 180° am Schluß gesteigert werden, worauf man zur Homogenisierung des Produktes noch 2 Stunden auf dieser Temperatur erhält. Nach dem Erkalten löst man das schwach bräunliche Produkt mit siedendem Benzol aus dem Reaktionsgefäß, um es nach Abkühlen bereits in großer Reinheit als gelbliche, sandige Krystalle zu erhalten. Schmp. $161-163^\circ$. Seine Reinheit genügt zur Weiterverarbeitung auf Terephthalaldehyd. Zur völligen Reinigung krystallisiert man mehrmals aus Chloroform und Benzol um. Es schmilzt dann bei 169° und ist völlig weiß. — Die Ausbeute an rohem Tetrabromid betrug höchstens 80%. Nachfolgend einige Analysen:

Fließpunkt	167°	161°	159°	155°
Substanz (mg)	4,321	5,490	3,800	4,024
AgBr (mg) . .	7,699	9,689	6,795	7,021
% Br	75,82	75,1	76,09	74,25
Ber. für Tetrabromid 75,80% Brom.				

¹⁾ Hönig, Monatsch. Chem. 9, 1150 (1888).

Die Malonestersynthese mit Tribromid ergab keine einheitlichen Produkte; die noch Br-haltigen resultierenden Körper stammen offenbar aus weit verwickelteren Reaktionen.

Terephthalaldehyd

Zur Darstellung dieses Dialdehyds sind zahlreiche Methoden in der Literatur angegeben, die jedoch meist sehr schlechte Ausbeuten liefern. p-Xyloldibromid liefert beim Verseifen mit Wasser, das schwache Oxydantia enthält ($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, verd. HNO_3), ebenfalls den Dialdehyd, allerdings weitaus mehr dessen Oxydationsprodukte. Verseift man das Tetrabromxylole mit konz. H_2SO_4 bei $120\text{--}140^\circ$ im Ölbad^{1), 2)}, so erhält man nach Ausgießen des Reaktionsgemisches in Wasser die relativ beste Ausbeute an Terephthalaldehyd (20—25%), daneben Terephthalaldehydsäure und Terephthalsäure; von letzteren Produkten um so mehr, je länger und höher erhitzt wurde. Die Oxydation dürfte auf eine sekundäre Reaktion des zunächst abgespaltenen HBr zurückzuführen sein, der unter SO_2 -Entwicklung zu Brom oxydiert wird, das als solches offenbar oxydierend auf den zunächst entstandenen Aldehyd wirkt. Die Reinigung erfolgt durch Umkrystallisieren aus Wasser, das genug Soda enthält, um die sauren Bestandteile in Lösung zu bringen. — Auch p-Formylbenzoesäure wurde erhalten. — Die Brauchbarkeit der Dialdehyddarstellung nach Thiele und Winter³⁾ ist durch den enormen Verbrauch an Essigsäureanhydrid beeinträchtigt.

p-Formylzimsäure

Unterwirft man Terephthalaldehyd der Perkinschen Reaktion, so entsteht normalerweise⁴⁾ hauptsächlich p-Formylzimsäure, während unter verschärften Bedingungen⁵⁾ vorwiegend — zu etwa 60% — p-Phenylendiacylsäure entsteht; daneben findet sich in diesem Falle etwa 20% p-Formylzimsäure und etwas unveränderter Aldehyd. p-Formylzimsäure wird durch

¹⁾ Thiele u. Günther, Ann. Chem. 347, 110 (1906).

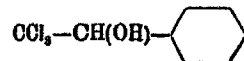
²⁾ Hönig, Monatsh. Chem. 9, 1150 (1888).

³⁾ Ann. Chem. 311, 353 (1900); (Chem. Zentralbl. 1900, II, 376).

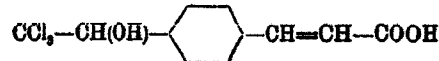
⁴⁾ Löw, Ann. Chem. 221, 375 (1885).

⁵⁾ Ephraim, Ber. 34, 2784 (1901).

Extrahieren mit Chloroform rein erhalten, in reinster Form durch Sublimation — Schmp. 239°, nur schwache Aldehydreaktionen. — Jocić¹⁾ erhielt durch Einwirkung von 10 Prozent KOH auf Trichlorphenylmethylcarbinol Benzaldehyd:



daneben Phenyllessigsäure und Mandelsäure. Falls sich ein entsprechendes Carbinol



darstellen ließe, wäre auf diesem Wege die p-Formylzimsäure zugänglich. Einen solchen Weg wiesen Fritsch²⁾ und Savariau³⁾. Die nach³⁾ versuchte Kondensation von Zimsäure oder Hydrozimsäure oder deren Ester mit Chloral unter Anwendung von AlCl_3 gelang nicht.

p-Phenylendiacrylsäure, die durch die verschärfte Perkinische Reaktion in brauchbarer Ausbeute aus Therephthalaldehyd direkt erhalten werden kann, zeichnet sich durch eine ganz besondere Unlöslichkeit in allen Lösungsmitteln aus. Zur Reinigung kocht man sie mit Eisessig aus. Völlig rein wird die Säure über ihren Diäthylester erhalten, der sich beim Kochen mit der 500fachen Menge Alkohol und ein wenig konz. H_2SO_4 während mehrerer Tage bildet. Die Analyse des Esters, Schmp. 96°, ergab:

3,985 mg Subst.:	10,248 mg CO_2 ,	2,244 mg H_2O .
$\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_4$	Ber. C 70,04	H 6,61
	Gef. „ 70,10	„ 6,30

Durch Verseifung dieses Esters wurde eine völlig reine Säure erhalten, wie die Analysenzahlen zeigen.

3,240 mg Subst.:	7,859 mg CO_2 ,	4,204 mg H_2O .
$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_4$	Ber. C 66,03	H 4,62
	Gef. „ 66,15	„ 4,20
Mol.-Gew. Ber.	218,08	Gef. d. Titr. 212

¹⁾ Ж 29, 104 (Chem. Zentralbl. 1897, I, 1013.

²⁾ Ann. Chem. 296, 347 (1897).

³⁾ Compt. rend. 146, 297 (1908); (Chem. Zentralbl. 1908, I, 1388.)

p-Phenylendipropionsäure

Diese Säure wurde von Kipping¹⁾ bereits dargestellt. Sie wurde nun auf einem anderen Wege in nahezu quantitativer Ausbeute durch katalytische Hydrierung der p-Phenylendiacylsäure erhalten. Partielle Hydrierung zur β, β' -p-Phenylendiacylsäure gelang nicht [vgl. Paal²⁾]. Auf 6 g Substanz (Ester in Alkohol, Na-Salze in Wasser) wurden 60 mg PdCl₂ und 8 ccm Schutzlösung, die 80 mg Gummiarabicum pro Kubikzentimeter enthielt, angewandt. Bei jeder Substanz wurde die Hydrierung zunächst quantitativ verfolgt. Alkoholische Lösungen haben gegenüber wäßrigen den großen Vorteil, daß das Palladium nach der Reaktion gut entfernt werden kann. Die Ausbeuten waren stets nahezu quantitativ. Auch die p-Phenylendipropionsäure wird mit Vorteil über ihren Ester gereinigt. Analyse der so erhaltenen Säure (Schmp. 223°).

3,304 mg Subst.: 7,780 mg CO₂, 1,766 mg H₂O.

C ₁₂ H ₁₄ O ₄	Ber. C 64,88	H 6,35
	Gef. „ 64,22	„ 5,98

Mol-Gew. Ber. 222,11	Gef. d. Titr. 224
----------------------	-------------------

Analyse des Diäthylesters (Schmp. 69°).

4,013 mg Subst.: 10,153 mg CO₂, 2,852 mg H₂O.

C ₁₆ H ₂₂ O ₄	Ber. C 68,99	H 7,98
	Gef. „ 69,00	„ 7,95

p-Formylhydrozimtsäure

Diese bisher nirgends beschriebene Verbindung wird aus p-Formylzimtsäure durch Hydrierung mit Hilfe von kolloidalem Palladium erhalten. Eine Reduktion der Aldehydgruppe, auch der Literatur³⁾ nach unwahrscheinlich, fand nicht statt, da das erhaltene Produkt, das 1 Mol-Wasserstoff aufgenommen hatte, als Aldehyd reagierte⁴⁾. Reine p-Formylhydrozimtsäure, mehr-

¹⁾ Journ. Chem. Soc., London 53, 39 (1888).

²⁾ Ber. 45, 2221 (1912); (Chem. Zentralbl. 1912, II, 919).

³⁾ Skita, Ber. 42, 1626 (1909); 43, 3393 (1910); 45, 3812 (1912); 48, 1685 (1915).

⁴⁾ Bei fortgesetzter Hydrierung des Na-Salzes der p-Formylzimtsäure wird noch etwas Wasserstoff aufgenommen. Das nach dem Ansäuern erhaltene Produkt ist mit einem Körper verunreinigt, der bei etwa 90° schmilzt und wahrscheinlich p-Oxymethylen-hydrozimtsäure ist.

fach aus Wasser umkrystallisiert, schmilzt bei 139° und ist nicht unzersetzt destillierbar.

4,192 mg Subst.: 10,423 mg CO_2 , 2,083 mg H_2O .

$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_3$ Ber. C 67,39 H 5,66
Gef. „ 67,81 „ 5,56

Mol.-Gew. Ber. 178,08 Gef. d. Titr. 177

p-Formylhydrozimtsäurephenyl-hydrazon entsteht, wenn man 0,4 g Säure in 70 ccm Alkohol und 10 ccm Wasser mit 5 g Phenylhydrazin in 25 g Essigsäure und 2,5 ccm Wasser mischt. Goldgelbe Blättchen aus 50 prozent. Alkohol, Schmelzpunkt 245° unter Zers.

3,402 mg Subst.: 0,327 ccm N_2 , korr.; 0,320 ccm N_2 (24° , 749 mm).

$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2$ Ber. N 10,45 Gef. N 10,65

Andere Wege und Methoden zur Darstellung der p-Formylhydrozimtsäure lieferten keine oder nur qualitative Resultate.

β,β -p-Phenylacrylpropionsäure

Vom Ester der p-Formylhydrozimtsäure gelangt man mit Hilfe entweder der Perkinschen Reaktion oder der Claisen'schen Synthese¹⁾ zur β,β -p-Phenylacrylpropionsäure. Die Perkinsche Reaktion liefert bessere Resultate. Da der zunächst erhaltene Ester durch Dicarbonsäure verunreinigt ist, verseift man ihn völlig, isoliert die Säure und reinigt sie über ihren Diäthylester, der bei 73° schmilzt.

4,100 mg Subst.: 10,523 mg CO_2 , 2,576 mg H_2O .

$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_4$ Ber. C 69,53 H 7,30
Gef. „ 70,03 „ 7,03

Die durch Verseifung des umkrystallisierten Esters rein dargestellte Säure ist äußerst schwer löslich in allen Lösungsmitteln, wenn auch nicht in dem Maße wie p-Phenylendiacylsäure. Sie schmilzt bei etwa 340° unter Zers.

3,910 mg Subst.: 9,322 mg CO_2 , 1,733 mg H_2O .

$\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_4$ Ber. C 65,42 H 5,50
Gef. „ 65,02 „ 5,11

Mol.-Gew. Ber. 222,10 Gef. d. Titr. 218

¹⁾ Ber. 23, 976 (1890).

Verseifungen

Anschließend seien kurz die experimentellen Daten der Verseifung angeführt. Alle Bestimmungen wurden bei $25^{\circ} \pm 0,1^{\circ}$ ausgeführt.

Zimtsäureäthylester. Verwendet wurde für jede Bestimmung gesondert 25 ccm n/25-Zimtsäureäthylesterlösung in 90 Prozent Alkohol und 25 ccm n/25-KOH. Nach der abgestoppten Zeit wurde mit n/25-HCl ($F = 0,98764$) schnell bei gleichzeitigem Eiszusatz fast die ganze nötige Säure zugefügt und schließlich gegen Phenolphthalein auf 0,01 ccm genau zu Ende titriert (F n/25-KOH = 0,95057). Die Berechnung erfolgte nach der bimolekularen Formel

$$k = \frac{1}{(b-a)t} \ln \frac{a(b-x)}{b(a-x)} \quad (a = \text{Anfangskonzentration des Alkalis}) \\ (b = \text{Anfangskonzentration des Esters})$$

(a ist gegenüber der normalen Formel mit b vertauscht, da $b > a$.) Alle Konzentrationen sind als Mole pro Liter verstanden. Die Formel ergibt dann

$$k = \frac{500 \cdot 2,303}{(b-a) \cdot t F_{\text{HCl}}} \cdot \log_{10} \frac{a(b-x)}{b(a-x)}$$

b wird durch völlige Verseifung mit gemessenem Laugeüberschuß in der Wärme ermittelt ($t = \infty$),

a durch Titration von 25 ccm Lauge ($t = 0$).

x ist die zur Zeit t ermittelte Abnahme an freiem Alkali (= umgesetzter Ester). Folgende Werte wurden erhalten.

Zimtsäureäthylester, $k_{25}^{\circ} = 0,14$			Hydrozimtsäureäthylester, $k_{25}^{\circ} = 0,51$		
t (Min.)	x	k	t (Min.)	x	k
4,40	0,75	0,14	7,61	3,98	0,52
10,72	1,80	0,15	9,70	4,70	0,51
22,07	3,41	0,14	21,10	8,51	0,51
35,76	5,38	0,15	41,65	12,40	0,50
85,86	9,52	0,14	79,03	16,20	0,50
∞	25,38 = b	—	∞	25,31 = b	—
	$a = 24,06$			$a = 24,06$	

Für die Hydrozimtsäureäthylesterverseifung wurden 1,780 g Ester mit 90 Prozent Alkohol auf 250 ccm aufgefüllt.

Der Verseifungsverlauf der beiden Ester ist in Fig. 2 (S. 50) graphisch dargestellt.

Bei der Verseifung der Diäthylester der drei Dicarbonsäuren in 70prozent. Alkohol wurden $\frac{1}{60}$ molare = $\frac{1}{25}$ n-Esterlösungen in absolutem Alkohol (durch Einwaage hergestellt) bei jeder Bestimmung zu 25 ccm mit 25 ccm n/25-KOH, welche 40% Alkohol enthielt, gemischt. Ursprünglich ($t = 0$) sind 24,06 ccm n/25-HCl ($F = 0,98764$) zur Neutralisation von 50 ccm Gemisch nötig.

Folgende Werte wurden erhalten:

p-Phenylendiarylsäure-diäthylester (1,8707 g/250 ccm)

t (Min.)	50 ccm verbrauchen zur Neutralisation	Verbrauchtes Alkali
6,03	22,86	1,2
19,95	20,04	4,02
38,1	17,06	7,0
60,0	13,98	10,08
80,0	11,71	12,35
180,0	7,86	15,2
0,0	24,06	0

p-Phenylendipropionsäure-diäthylester (1,8909 g / 250 ccm)

β,β -p-Phenylacrylpropionsäure-diäthylester (1,8808 g / 250 ccm)

t (Min.)	50 ccm verbr. zur Neutralis.	Verbrauchtes Alkali	t (Min.)	50 ccm verbr. zur Neutralis.	Verbrauchtes Alkali
4,84	21,57	2,49	5,1	23,24	0,82
12,8	19,21	4,85	9,86	22,38	1,68
33,0	13,98	10,08	20,0	21,02	3,04
60,0	11,26	12,8	40,0	18,96	5,1
125,0	7,86	15,2	80,0	15,86	8,2
0	24,06	0	160,0	11,90	12,16
			0	24,06	0

Fig. 3 (S. 51) zeigt diese Resultate in graphischer Darstellung.

Zusammenfassung

Es wurden die Diäthylester der drei fettaromatischen Dicarbonsäuren p-Phenylendiarylsäure, p-Phenylendipropionsäure und β,β -p-Phenylacrylpropionsäure dargestellt. Die Darstellung erfolgte vom p-Xylol ausgehend über dessen Bromprodukte, Terephthalaldehyd, p-Formylzimsäure, p-Formylhydrozimsäure zu den gewünschten Verbindungen. Hierbei wurden die Bromierungsprodukte des p-Xylols einer näheren

Untersuchung unterzogen sowie einige noch nicht bekannte Verbindungen, vor allem p-Formylhydrozimtsäure und β,β' -p-Phenylacrylpropionsäure samt Derivaten dargestellt und beschrieben.

Die so dargestellten Ester dienten zu vergleichenden Studien über den Einfluß einer α,β -Doppelbindung auf die Verseifungsgeschwindigkeit. Hierbei ergab sich, daß der symmetrische Aufbau des Moleküls im Verlaufe der Verseifungsreaktion sich unsymmetrisch gebauten Verbindungen gegenüber insofern unterscheidet, als die Verseifung bei den symmetrischen Verbindungen in erster Stufe viel schneller als in zweiter Stufe erfolgt, was sich durch einen mehr oder weniger ausgeprägten Knick in der Alkaliverbrauchskurve ausdrückt. Dies wird bei der unsymmetrisch gebauten Verbindung völlig verwischt durch das Auftreten von vier gleichzeitig verlaufenden bimolekularen Reaktionen, so daß die Kurve weit gleichmäßiger verläuft. Dieses Resultat steht in Übereinstimmung mit den Arbeiten Meyers¹⁾, dessen Substanzen ihre unsymmetrischen Eigenschaften anderen Ursachen verdanken.

¹⁾ Ztschr. ph. Chem. (3) 67, 257 (1909).

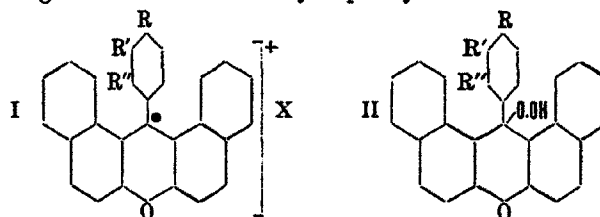
Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn

Phenylidibenzoxanthenyl-hydroperoxyde[Pyreniumverbindungen, XXII¹⁾]

Von W. Dilthey und F. Dahm

(Eingegangen am 11. Juli 1934)

Vor 3 Jahren konnten F. Quint²⁾ und W. Dilthey in Verfolgung der im hiesigen Institut aufgefundenen Reaktion, welche die Oxydation von Pyreniumsalzen aller Arten betrifft, zeigen, daß bei Salzen des Phenylidibenzoxantheniums (Formel I) die primären Oxydationsprodukte faßbar, analysierbar und nach ihrem ganzen Verhalten als Hydroperoxyde der Formel II auf-



zufassen seien. Wenn bei diesen β -Naphtholkörpern die beiderseitig gewinkelte Form angenommen ist, so bleibt zu berücksichtigen, daß diese zwar bei weitem am wahrscheinlichsten, aber noch nicht sicher bewiesen ist, da der Ringschluß auch nach der anderen β -Stellung hin erfolgen könnte.³⁾

Die Darstellung der Hydroperoxyde erfolgte regelmäßig durch Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf die Eisessiglösungen oder -Suspensionen der entsprechenden Xantheniumperchlorate, bis deren Farbe verschwunden war und ein farb-

¹⁾ XXI. Mitteilung: Dies. Journ. [2] 138, 145 (1933).

²⁾ Ber. 64, 2082 (1931). Die auf S. 2083 verdruckte Formel VIII ist nach obiger Formel I zu berichtigen. Vgl. auch W. Dilthey u. W. Hörschen, dies. Journ. 138, 42 (1933) usw.

³⁾ Vgl. die folgende Abhandlung.

loser Körper das Feld beherrschte. Die Reaktion dauerte einige Tage, leichtes Erwärmen fördert sie. Alle Hydroperoxyde scheiden aus Kaliumjodid-aceton-lösung Jod aus. Beim Schmelzen zerfallen sie.

meso-m-Nitrophenyl-1,2,7,8-dibenzoxanthenylhydroperoxyd (Formel II, R und R' = H, R'' = NO₂)

Das entsprechende Methan, Carbinol und Perchlorat wurde nach O. Dischendorfer¹⁾ dargestellt.

Das Hydroperoxyd erhält man aus Aceton-Wasser, evtl. mit Tierkohle in farblosen Krystallen, die sich bei 250° zersetzen.

Mit H₂SO₄ konz. wird das Ausgangsperchlorat zurück-erhalten.

0,0716 g Subst.: 0,1945 g CO₂, 0,0268 g H₂O. — 0,1255 g Subst.: 3,8 ccm N (19°, 766 mm).

C ₂₇ H ₁₇ O ₃ N	Ber. C 74,46	H 3,94	N 3,22
	Gef. „ 74,09	„ 4,16	„ 3,56

meso-o-Chlorphenyl-1,2,7,8-dibenzoxanthenylhydroperoxyd (Formel II, R und R' = H, R'' = Cl)

Methan, Carbinol und Perchlorat wurden nach O. Dischendorfer²⁾ erhalten. Das Hydroperoxyd wurde zunächst aus Aceton und dann aus Benzol eventuell mit Tierkohle umkristallisiert. Die farblosen Krystalle zersetzen sich bei 194°.

0,0318 g Subst.: 0,08869 g CO₂, 0,0119 g H₂O.

C ₂₇ H ₁₇ O ₃ Cl	Ber. C 76,31	H 4,03
	Gef. „ 76,06	„ 4,19

ms-p-Biphenyl-1,2,7,8-dibenzoxanthen
(Entsprechend Formel I, R' und R'' = H, R = C₆H₅)

9,1 g p-Biphenylaldehyd und 14,4 g β-Naphthol in 100 ccm Eisessig, dazu in der Wärme unter Rühren 10 ccm H₂SO₄ konz. Nach 2 Tagen mit Wasser gefällt. Ausbeute etwa 20 g. Aus Aceton und Alkohol farblose Krystalle vom Schmp. 270°.

0,1187 g Subst.: 0,3947 g CO₂, 0,0537 g H₂O.

C ₃₃ H ₂₁ O	Ber. C 91,2	H 5,1
	Gef. „ 90,73	„ 5,06

¹⁾ Monatsh. Chem. 49, 133 (1928).

²⁾ Monatsh. Chem. 56, 261 (1930).

Das Perchlorat wurde nach Oxydation des Xanthens als rote Krystalle vom Schmp. 278—280° erhalten.

0,1284 g Subst.: 0,0829 g AgCl.

$C_{23}H_{21}O_5Cl$ Ber. Cl 6,65 Gef. Cl 6,6

Carbinol. Durch Auflösen des Perchlorats in Aceton und Ausfällen mit Wasser erhält man leicht das Carbinol. Es bildet aus Benzol farblose bei 245° (unter Zers.) schmelzende Krystalle.

Hydroperoxyd (Formel II, R' und R''=H, R=C₆H₅)

Zur Darstellung muß man von ganz reinem Perchlorat ausgehen. Das Hydroperoxyd krystallisiert sehr schön mit Krystallaceton. Es schmilzt unter Zersetzung bei 175—177°.

0,03274 g Subst.: 0,1024 g CO₂, 0,0152 g H₂O.

$C_{18}H_{22}O_4$ Ber. C 84,95 H 4,76
Gef. „ 85,3 „ 5,19

ms-p-Methoxyphenyl-1,2,7,8-dibenzoxanthenyl-
hydroperoxyd (Formel II, R' und R''=H, R=OCH₃)

Carbinol. Das nach M. Rogow¹⁾ erhaltene Xanthen wurde in Eisessig mit Bleidioxid oxydiert. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Xylol wurden farblose Krystalle vom Schmp. 275° erhalten.

3,082 mg Subst.: 9,26 mg CO₂, 1,38 mg H₂O.

$C_{20}H_{20}O_5$ Ber. C 83,15 H 4,99
Gef. „ 83,29 „ 5,09

Hydroperoxyd. Das aus dem Carbinol bereitete violettrote Perchlorat wurde in Eisessig-Suspension mit überschüssigem Perhydrol versetzt. Nach 30 Stunden war Farblosigkeit eingetreten. Das aus Benzol farblos krystallisierende Hydroperoxyd färbt sich an der Luft rötlich. Sein Zersetzungspunkt liegt bei 185—186°.

0,1698 g Subst.: 0,4976 g CO₂, 0,0777 g H₂O.

$C_{18}H_{20}O_4$ Ber. C 80,0 H 4,8
Gef. „ 79,9 „ 5,1

¹⁾ Ber. 33, 3537 (1900).

ms-p-Nitrophenyl-1,2,7,8-dibenzoxanthenyl-
hydroperoxyd (Formel II, R' und R''=H, R=NO₂)

Das entsprechende Xanthen, Carbinol und Perchlorat wurden nach O. Dischendorfer¹⁾ erhalten.

Hier tritt die Reaktion unter Aufbrausen und Wärmeentwicklung ein, so daß gekühlt werden kann. Das zuerst aus Aceton, dann aus Benzol umgelöste Hydroperoxyd bildet farblose Krystalle, deren Zersetzungspunkt bei 273—274° liegt.

0,02664 g Subst.: 0,07298 g CO₂, 0,00995 g H₂O.

C ₂₈ H ₁₈ O ₅	Ber. C 74,4	H 4,1
	Gef. „ 74,7	„ 4,18

¹⁾ Monatsh. Chem. 50, 26 (1928).

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn

Die Konstitution der Phenylbenzoxanthenole und des β -Benzoxanthons

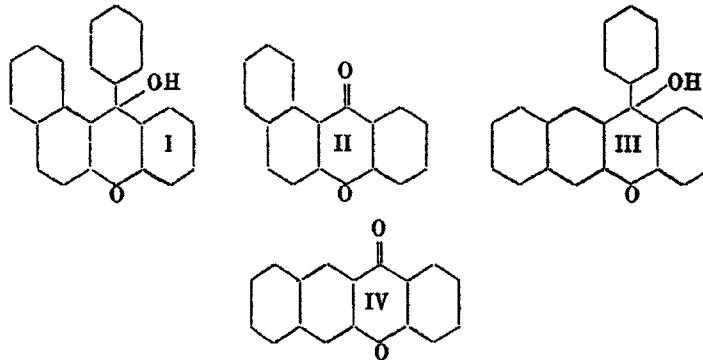
[Pyreniumverbindungen, XXIII¹⁾]

Von W. Dilthey, Ferd. Quint und F. Dahm

(Eingegangen am 11. Juli 1934)

Während über die Konstitution der vom α -Naphthol abgeleiteten Benzoxanthane und Benzoxantheniumderivate kein Zweifel möglich ist, ist die Zuweisung der Formeln für die in zwei isomeren Reihen existierenden β -Naphtholderivate nicht so ganz einfach.

Die letztgenannten wurden daher einer Untersuchung unterzogen, und zwar zunächst die Phenylderivate I und III. Im folgenden seien die Typen I und II als gewinkelte, III und IV als gestreckte Formen bezeichnet.



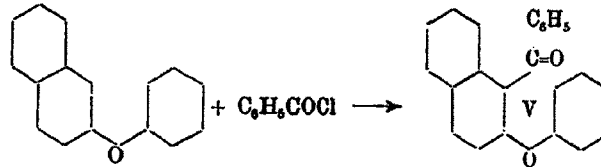
Das Phenylbenzoxanthanol III wurde angeblich schon von M. Gomberg und C. S. Schoepfle²⁾ dargestellt, indem sie auf

¹⁾ XXII. Mitteilung voranstehend.

²⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 39, 1668 (1917).

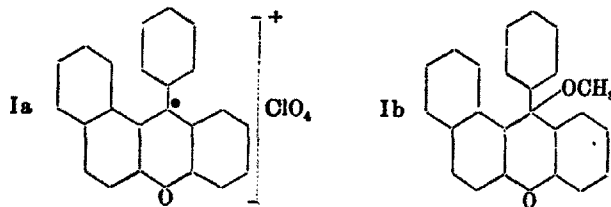
das Benzoxanthon IV Phenylmagnesiumbromid einwirken ließen. Sie erhielten ein Produkt vom Schmp. 171°. Die Formel III erteilten sie ihm auf Grund von Versuchen von Kostaneckis¹⁾, auf die unten näher eingegangen wird.

Unsere Aufgabe war es zunächst, die gewinkelte Form (I) aufzubauen. Dies wurde durch Einwirken von Benzoylchlorid auf den Phenyläther des β -Naphthols zu erreichen versucht, entsprechend folgendem Schema:



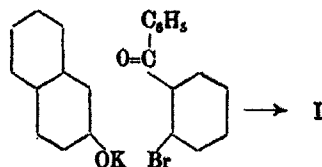
in der Annahme, daß der Eingriff des Säurechlorids in die α -Stellung des β -Naphthols statthaben würde.

Aus dem Keton (V) erhielt man leicht das bei 270—271° schmelzende Perchlorat (Ia), mit einigen Tropfen konz. Schwefelsäure ließ sich der Ringschluß vollziehen. Aus dem Perchlorat erhielt man durch Hydrolyse das Carbinol (I) vom Schmp. 171 bis 172°, mit Methylalkohol den Methyläther vom Schmp. 150° (Ib), alles wohldefinierte und charakterisierte Substanzen.



Ein zweiter Weg, der sich von dem ersten dadurch unterscheidet, daß der Ringschluß am Sauerstoff nicht vorher gebildet war, wurde folgendermaßen beschritten. Man ging aus vom *o*-Brombenzophenon und ließ darauf nach der Methode von Ullmann Natrium- β -naphtholat einwirken, wobei man in glatter Reaktion zu denselben Stoffen kam, die durch die Formeln I bis Ib gekennzeichnet sind.

¹⁾ Ber. 25, 1643 (1905).



Man hätte gewiß keinerlei Zweifel gehegt, daß hier wirklich die gewinkelte Form (I) vorliegt, wenn nicht der Schmelzpunkt des Carbinols genau mit dem von M. Gomberg und C. S. Schoepfle¹⁾ dargestellten Carbinoldergestreckten Form (III) übereingestimmt hätte. Hierdurch konnte der Verdacht entstehen, daß der Ringschluß des Carbinols nicht nach der α -Stellung, sondern nach der β -Stellung erfolgt war. Beide Möglichkeiten sind ja gegeben.

Um hier Klarheit zu gewinnen war es unerlässlich, das von Gomberg und Schoepfle erhaltene Carbinol darzustellen. Diese Forscher waren ausgegangen von einem Benzoxanthon, das sie nach der Vorschrift von St. v. Kostanecki²⁾ bereitet hatten und dem sie die gestreckte Form beilegten³⁾.

Die Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid auf dieses Xanthon mußte sie daher zu einem gestreckten Carbinol (III) führen, sofern die gestreckte Form für das Xanthon (IV) bewiesen war.

v. Kostanecki hatte sein Benzoxanthon vom Schmp. 142° nach der bekannten Graebeschen Xanthon-synthese⁴⁾ erhalten, indem er 2-Oxy-1-naphthoesäure und Salicylsäure mit Acetanhydrid zusammen kochte. Die Nacharbeitung dieser Vorschrift ergab das gesuchte Benzoxanthon (Schmp. 142°) in der relativ guten Ausbeute von 36%. Eine dieser beiden Oxysäuren muß nun bei dieser Reaktion ihr CO₂ verlieren und, wenn man annimmt, daß dies die Oxynaphthoesäure tut, deren Carboxyl bekanntermaßen leicht verschwindet, so besteht natürlich theoretisch neben der Möglichkeit des Eingriffs des Salicylsäurecarboxyls in die nunmehr freigewordene 1-Stellung des β -Naph-

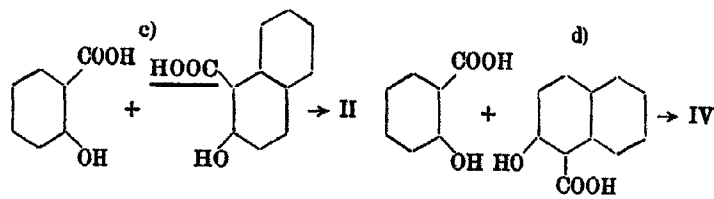
¹⁾ A. a. O.

²⁾ St. v. Kostanecki, Ber. 25, 1643 (1892).

³⁾ E. S. Wallis u. Fred. H. Adams [Journ. Amer. Chem. Soc. 55, 8838 (1933)] übernehmen diese Formulierung.

⁴⁾ C. Graebe u. A. Feer, Ber. 19, 2612 (1886).

thols, entsprechend c) nach II, auch die des Eingriffs in die 2-Stellung nach d) unter Bildung der gestreckten Form IV, wenn auch letzteres praktisch recht unwahrscheinlich ist.



Das sich abspaltende CO_2 ist unterstrichen.

v. Kostanecki hat aber auch die 2-Oxy-3-naphthoesäure mit Salicylsäure kombiniert und ist dabei zu demselben Benzoxanthon wie mit 2-Oxy-1-naphthoesäure gekommen, aber in ganz bedeutend geringerer Ausbeute.

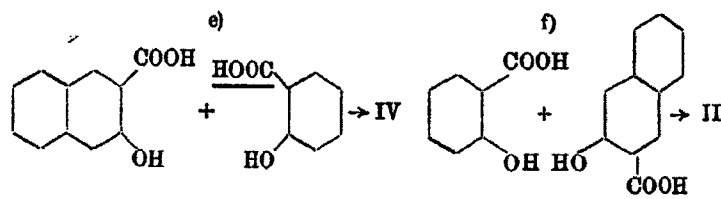
Auch diesen Versuch haben wir wiederholt und das Resultat bestätigen können. Das Benzoxanthon, das wir in einer Ausbeute von nur 10% erhalten haben, ist zwar unreiner und wie die Oxysäure von einer recht schwer zu beseitigenden Gelbfärbung begleitet, an seiner Identität mit dem Produkt aus der 2-Oxy-1-naphthoesäure kann aber nicht gezweifelt werden. Nicht nur sind Schmelzpunkte und Mischschmelzpunkte dieselben, sondern es zeigt auch das aus beiden Benzoxanthonen mittels Phenylmagnesiumbromids erhaltene Perchlorat sowie das Carbinol den gleichen Schmp. 276° bzw. $171\text{--}172^\circ$ und die gleichen Eigenschaften.

Zweifellos liegt demnach das Gombergsche Carbinol vor, das wir somit mit unserem Carbinol, das auf den oben beschriebenen Wegen erhalten wurde, vergleichen konnten.

Dieser Vergleich ergab die volle Identität beider Carbinole und ihrer Derivate.

Wir standen somit vor der Wahl, entweder dem Gombergschen Vorschlag entsprechend die gestreckte Form für das Carbinol und damit bei allen diesen Reaktionen den Ringschluß mit der β -Stellung des β -Naphthols anzunehmen oder aber die ganze Frage einer erneuten Prüfung zu unterwerfen. Hierbei ergab sich zunächst, daß v. Kostanecki keinerlei Formulierung seines Benzoxanthons gegeben hat. Man könnte vielleicht aus seiner Arbeit herauslesen, daß er die gestreckte

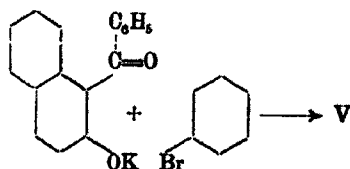
Form deshalb für diskutabel hielt, weil er das Benzoxanthon auch aus der 2-Oxy-3-naphthoesäure erhalten hatte. Gesagt ist dies aber nicht, denn aus der 2-Oxy-3-naphthoesäure kann natürlich dann die gewinkelte Form entstehen, wenn sie und nicht die Salicylsäure CO_2 verliert und dann das Carboxyl dieser nicht in die durch CO_2 -Abspaltung freigewordene β -Stellung, sondern in die α -Stellung eingreift (f).



Das sich abspaltende CO_2 ist unterstrichen.

Welche besonderen Gründe Gombert bewogen haben, das Schema (e) anzunehmen, ist unbekannt. Wir glauben, daß die größere Wahrscheinlichkeit für den Verlauf nach f) spricht, und zwar abgesehen von Analogieschlüssen, die zugunsten der reaktionsfähigeren α -Stellung sprechen, auch speziell aus dem Grunde der nur sehr geringen Ausbeute bei Anwendung der β -Säure. Nur in dem geringen Maße, wie diese im allgemeinen recht stabile Säure ihr CO_2 verliert, könnte sich das gestreckte Benzoxanthon (IV) bilden. Die schlechte Ausbeute am gewinkelten Xanthon entsprechend (f) bei Anwendung der β -Säure ist somit ein wichtiges Argument gegen den β -Ringschluß.

Natürlich mußte die Konstitutionsfrage hiernach noch als durchaus offen angesehen und danach getrachtet werden, eindeutige Konstitutionsbeweise zu finden. Hierzu war es vor allem nötig, ein zweifellos in der α -Stellung verankertes $=\text{CO}$, am besten $\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$, zur Xanthonbildung zu veranlassen. Daher dachte man in erster Linie an das 1-Benzoyl-2-naphthol, das als Kaliumsalz mit Brombenzol in Reaktion gebracht wurde.



Es entstand auch hier zuerst das Phenylätherketon (V), welches sich mit dem aus dem gemischten Äther und Benzoylchlorid hergestellten identisch erwies. Ebenso wie dieses Keton erwiesen sich auch das hieraus durch Ringschluß mittels Schwefelsäure hergestellte Perchlorat, ferner das Carbinol (I) und dessen Derivate als identisch mit den vorher beschriebenen Körpern (I bis Ib). Somit wäre nun die gewinkelte Form bewiesen, wenn die 1-Stellung der Benzoylgruppe gesichert wäre. Der Beweis für diese 1-Stellung ist aber nicht so leicht zu führen, denn der Darstellung nach aus Nerolin, Benzoylchlorid und Aluminiumchlorid oder aus Benzotrichlorid und β -Naphthol, könnte auch die β -Stellung in Frage kommen.

Leider hat auch der oxydative Abbau bisher noch nicht zur 2-Oxy-1-naphthoesäure geführt. Es war auch noch nicht möglich, aus β -Brom- α -benzoylnaphthalin durch Kalischmelze das β -Oxybenzonaphthon zu erhalten, da das Brom sehr fest sitzt und entweder gar nicht oder aber nur bei sehr hoher Temperatur herausgeht, bei welcher dann auch die C_6H_5CO -Gruppe herausgenommen wird, so daß schließlich nur β -Naphthol übrig bleibt.

Übrigens wäre ja auch in diesem Falle, wenn der Versuch positiv ausgefallen wäre, nicht geholfen gewesen, da die Herstellung des β -Brom- α -benzoylnaphthalins aus Benzoylchlorid und β -Bromnaphthalin erfolgt und auch hier die α -Stellung des Benzoyls erst hätte bewiesen werden müssen. Ein Versuch, nach Rospendowsky¹⁾ durch Bromieren des leicht zugänglichen und definierten α -Benzoylnaphthalins zum 2-Brom-1-benzoylnaphthalin zu kommen, der den schlüssigen Beweis für die α -Stellung des Benzoyls gebracht hätte, ergab zwar ein Monobromderivat, das bei 99—100° schmolz; der Umsatz dieses Körpers mit Phenolkalium lieferte aber ein Produkt vom Schmp. 127°, das sich jedoch weder mit dem vorher beschriebenen Phenylätherketon (V) noch mit dem Carbinol (I) identisch erwies. Bei der Bromierung des 1-Benzoylnaphthalins geht somit das Brom sicher nicht in die 2-Stellung, wie dies Rospendowsky angenommen hatte, weil der Bromkörper — was wir bestätigen können — in der Alkali-

¹⁾ Rospendowsky, Compt. rend. 102, 872 (1886).

schmelze β -Naphthol ergeben hatte. Wohin das Brom gegangen ist, konnten wir zunächst nicht streng beweisen, es kommt ja auch eine β -Stellung des anderen Naphthalinkerns in Frage, vorläufig sei angenommen, daß es von der 3-Stellung aufgenommen wurde, was ja auch mit den bekannten Substitutionsregeln besser in Einklang stehen würde als die 2-Stellung.

Bei der Durchsicht der Literatur ergab sich nun, daß der Konstitutionsbeweis für das 1-Benzoyl-2-naphthol bereits im Jahre 1928 von H. E. Fierz-David und G. Jaccard¹⁾ geführt worden war, der durch Verbacken des Produkts mit Aluminiumchlorid das in goldgelben Nadeln krystallisierende und bei 176° schmelzende 4-Oxy-benzanthron erhalten hatte.

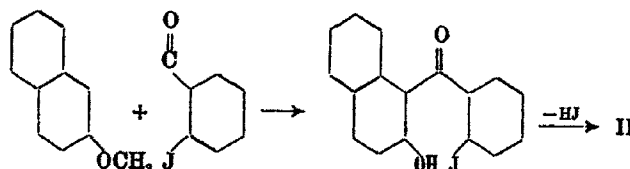
Man würde diesen Konstitutionsbeweis für absolut zwingend halten, wenn nicht 1 Jahr später Pieroni²⁾ anscheinend ohne Kenntnis der Arbeit von H. E. Fierz-David und G. Jaccard bei der gleichen Reaktion mit Aluminiumchlorid das 1,2-Benzoxanthon erhalten zu haben für möglich erachtet hätte. Sein Produkt bildete ebenfalls goldgelbe Nadeln. Den Schmelzpunkt gibt Pieroni mit 173° an. Die Wiederholung des Versuchs unsererseits ergab die volle Bestätigung der Angaben von Fierz-David und Jaccard entgegen den Angaben von Pieroni. Um jeden Zweifel an der Benzanthronstruktur des Körpers auszuschließen, wurde er aus 4-Chlorbenzanthron, welches aus α -Chloranthrachinon mit Glycerin bereitet war, durch Kochen mit methylalkoholischem Kali synthetisiert. Das so erhaltene 4-Oxy-benzanthron bildet goldgelbe Nadeln vom Schmp. 176—177° und war in keiner Weise, auch in der Mischprobe nicht, von dem Produkt aus 1-Benzoyl-2-naphthol zu unterscheiden. Der von Fierz-David und Jaccard geführte Konstitutionsbeweis ist somit in jeder Hinsicht bestätigt.

Übrigens führte der von Pieroni vergeblich beschrittene Weg zur Synthese des 1,2-Benzoxanthons zum Ziele dadurch, daß man die Benzoylierung des Nerolins mit *o*-Jodbenzoylchlorid vornahm und aus dem primär gebildeten *o*-Jod- α -

¹⁾ H. E. Fierz-David u. G. Jaccard, *Helv. chim. Acta* XI, 1042 (1928).

²⁾ H. Pieroni, *Chem. Zentralbl.* 1929, II, 308.

benzoyl- β -naphthol nach der Methode von Ullmann Jodwasserstoff abspaltete.



Das so erhaltene Benzoxanthon erwies sich als identisch mit den von Graebe, Kostanecki, Ullmann¹⁾ und uns erhaltenen Produkten.

Nach Fertigstellung dieser Arbeiten fand sich, daß Louis F. Fieser²⁾ im Jahre 1931 auf die Angaben von Pieroni näher eingegangen war, indem er das von Fierz-David und Jaccard aus 1-Benzoyl-2-oxynaphthalin erhaltene 4-Oxybenzanthron mit einem Produkt vergleicht, welches Perkin und Spencer³⁾ aus 1-Oxyanthrachinon mit Glycerin und Schwefelsäure erhalten hatten. Beide Produkte waren identisch.

Damit ist nun gleichzeitig die ganze Konstitutionsfrage des in dieser Arbeit behandelten Benzoxanthons und des hieraus und auf anderen Wegen erhaltenen Phenylbenzoxanthens und seiner Derivate entschieden. Ihnen allen kommt die gewinkelte Form zu. Das Benzoxanthon Kostaneckis hat die Formel (II); Carbinol, Carbeniumsalz und Äther haben die Formel I, Ia und Ib. Der Ringschluß des Benzoxanthons findet also ausnahmslos in der α -Stellung des β -Naphthols statt, auch dann, wenn diese besetzt ist, in diesem Falle muß, wenn die Xanthonbildung stattfinden soll, der betreffende Substituent, z. B. COOH Platz machen. Für die Dibenzoxanthoniumsalze sowie für die dazu gehörigen Carbinole nehmen wir deshalb die doppelseitig gewinkelte Form als die bei weitem wahrscheinlichste an, wollen aber auch hier noch die Konstitution zu beweisen versuchen.

Derivate der gestreckten Form sind übrigens auch bereits bekannt. So haben Kaufmann und Egner⁴⁾ auf folgende

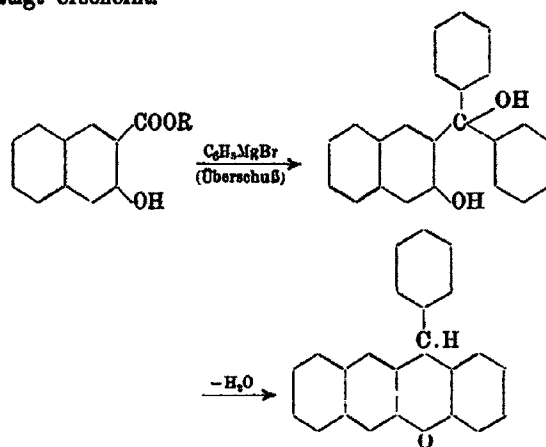
¹⁾ J. Ullmann u. M. Zlokasoff, Ber. 38, 2117 (1905).

²⁾ Louis F. Fieser, Journ. Amer. Chem. Soc. 53, 3546 (1931).

³⁾ A. G. Perkin u. G. D. Spencer, Journ. Chem. Soc. 121, 474 (1922).

⁴⁾ H. Kaufmann u. M. Egner, Ber. 46, 3785 (1913).

Weise ein Methan erhalten (IX), welches bei 171° schmolz und von dem von M. Gomberg und J. Mc. Gill¹⁾ erhaltenen bei 172—173° schmelzenden Methan der gewinkelten Form (entsprechend Formel I OH=H) verschieden ist. Nach seiner Entstehungsart dürfte hier wohl sicher die gestreckte Form vorliegen, zumal da das Resultat von Kaufmann und Egner durch die Arbeiten von Lammer²⁾, Gomberg und Gill¹⁾ bestätigt erscheint.



Versuche

2-Phenoxy-1-naphthyl-phenylketon (V)

1. Aus β -Naphthylphenyläther und Benzoylchlorid

22 g β -Naphthylphenyläther und 17 g Benzoylchlorid werden in 50 ccm Schwefelkohlenstoff gelöst, dann werden 16,5 g Aluminiumchlorid zugesetzt. Zuerst wird mit Wasser gekühlt, später auf Wasserbadtemperatur erwärmt. Nach Beendigung der Reaktion wird der Schwefelkohlenstoff abdestilliert und das Reaktionsprodukt mit Eis und verdünnter Salzsäure zersetzt. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man farblose Krystalle vom Schmp. 111—112°. Mit Perchlorsäure bildet sich kein Salz.

¹⁾ M. Gomberg u. J. Mc Gill, Journ. Amer. Chem. Soc. 47, 2392 (1925).

²⁾ P. Lammer, Monatsh. Chem. 35, 171 (1914).

0,1079 g Subst.: 0,3985 g CO₂, 0,0508 g H₂O.

C ₂₂ H ₁₆ O ₂	Ber. C 85,15	H 4,98
	Gef. „ 85,41	„ 5,26

2. Aus 1-Benzoyl-2-naphtholkalium und Brombenzol

1 Mol 1-Benzoyl-2-naphthol wurde mit der entsprechenden Menge Kaliumhydroxyd gemischt und bis zum Verschwinden des Wassers auf etwa 200° erhitzt, dann wurde 1 Mol Brombenzol und etwas Naturkupfer hinzugegeben und weitere 3 Stunden erhitzt. Das Reaktionsprodukt wird in Alkohol oder Aceton aufgenommen, aus dem es in schönen Krystallen ausfällt. Das Produkt schmilzt bei 111—112° und wurde mit dem aus Naphthylphenyläther und Benzoylchlorid hergestellten Körper durch Mischprobe identifiziert.

Phenyl-benzoxantheniumperchlorat (Ia)

1. 5 g 2-Phenoxy-1-naphthyl-phenylketon wurden in wenig Eisessig gelöst und mit einigen Tropfen konz. Schwefelsäure gekocht, die farblose Lösung färbt sich dunkelrot. Nach Zugabe von überschüssiger Perchlorsäure läßt man erkalten. Es scheidet sich das rotbraune Perchlorat aus, das bei 270° schmilzt.

0,1851 g Subst.: 0,0630 g AgCl.

C ₂₂ H ₁₆ O ₂ Cl	Ber. Cl 8,72	Gef. Cl 9,08
---	--------------	--------------

2. 1,5 g Natrium werden in 20 ccm Methylalkohol gelöst. Zu der Lösung werden zugegeben: 15 g β-Naphthol, 15 g o-Brombenzophenon¹⁾ und 0,4 g Naturkupfer. Der Alkohol wurde abdestilliert und der Rückstand 4 Stunden auf 240° erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde dann mehrmals mit verdünnter Natronlauge ausgekocht und dann zur Trockne eingedampft. Da man kein krystallines Produkt erhielt, wurde in Essigsäureanhydrid aufgenommen und mit einer Lösung von 10 g Perchlorsäure in 50 ccm Essigsäureanhydrid versetzt. Das Perchlorat schied sich fast sofort in orangegelben Nadeln aus, die aus Eisessig umkrystallisiert wurden. Ausbeute: 20 g Rohprodukt und 17 g Reinprodukt. Schmp. 269—270°.

¹⁾ M. Schöpf, Ber. 23, 3436 (1890); Fritz Mayer, Ber. 55, 2051 (1922).

Phenylbenzoxanthenol (I). Durch Auflösen des Perchlorats in Aceton und Zugabe von Wasser bis zur Ausfällung erhält man das Carbinol. Durch Umkrystallisieren aus wäßrigem Aceton oder aus Ligroin erhält man ein farbloses Produkt, das bei 172—173° schmilzt.

0,1048 g Subst.:	0,3259 g CO ₂ ,	0,0473 g H ₂ O.
C ₂₂ H ₁₆ O ₂	Ber. C 85,15	H 4,97
	Gef. „ 85,22	„ 5,07

Methyläther (Ib). Verwendet man zum Umkrystallisieren des oben beschriebenen Carbinols Methylalkohol, so bildet sich bei Gegenwart von Spuren Perchlorsäure der Methyläther des Carbinols. Farblose Krystalle vom Schmp. 150°.

0,1008 g Subst.:	0,3315 g CO ₂ ,	0,0482 g H ₂ O.
C ₂₄ H ₁₈ O ₂	Ber. C 85,18	H 5,36
	Gef. „ 85,24	„ 5,37

Das oben beschriebene Benzoxanthenol ebenso wie sein Methyläther wurden auch durch Umsatz von 1,2-Benzoxanthon mit Phenylmagnesiumbromid erhalten.

o-Jod-benzoyl-β-naphthol. 7,5 g Nerolin und 13 g o-Jodbenzoylchlorid werden in 100 ccm Schwefelkohlenstoff gelöst, sodann werden 13,3 g Aluminiumchlorid zugesetzt. Die Reaktion verläuft nicht allzu heftig und nach einiger Zeit wird auf dem Wasserbad erwärmt. Nach etwa 4—5 Stunden wird der Schwefelkohlenstoff abdestilliert und der Rückstand mit Eis und verdünnter Salzsäure zersetzt. Der Rückstand wird aus wäßrigem Aceton und dann aus Benzol umkrystallisiert. Die Substanz krystallisiert rein in schwach gelben Krystallen und schmilzt bei 149°. Die Ausbeute beträgt 8 g.

0,04165 g Subst.:	0,08284 g CO ₂ ,	0,01024 g H ₂ O.
C ₁₇ H ₁₁ O ₂ J	Ber. C 54,4	H 2,97
	Gef. „ 54,24	„ 2,75

Die Substanz ist in Alkali vorübergehend löslich, fällt aber alsdann in Form von langen, farblosen Krystallen aus, die bei 142° schmelzen.

1,2-Benzoxanthon (II). 5 g o-Jodbenzoyl-β-naphthol wurden in 80 ccm Methylalkohol gelöst, dann mit einem Überschuß von Kalilauge versetzt. Beim Kochen fallen aus der gelben Lösung lange filzige Krystalle aus, die nach dem Um-

krystallisieren aus wäßrigem Aceton bei 142° schmelzen und mit dem nach Kostanecki dargestellten Benzoxanthon identisch sind (Mischprobe).

Es setzt sich immer nur ein kleiner Teil unter Abspaltung von Jodwasserstoff um, dann kommt die Reaktion zum Stillstand. Es findet wahrscheinlich eine intramolekulare Umlagerung statt — Drehung des einen Kernes? —, die den Ringschluß verhindert. Man muß daher das Ausgangsmaterial wieder mit Säure ausfällen und die Reaktion wiederholen. Sie findet dann wieder in demselben begrenzten Maße statt. Die Gesamtausbeute beträgt 3,5 g.

Die Einzelheiten der Versuchswiederholungen der verschiedenen Forscher, die im theoretischen Teil erwähnt sind, finden sich in der Dissertation von F. Dahm, Bonn 1934.

4-Oxybenzanthron. 0,5 g 4-Chlorbenzanthron werden in einer Lösung von 0,5 g Natrium in 30 ccm Methylalkohol langsam erwärmt, bis der Alkohol fast abgedampft ist. Der Rückstand löst sich in Kalilauge nicht, da sich ein schwer lösliches Salz bildet. Man setzt 10 ccm konz. Salzsäure zu und saugt ab. Nach dem Umkrystallisieren schmilzt die Substanz bei 176—177°. Man erhält 0,4 g Rohprodukt, das sich bei 92° d. Th. Das gleiche Produkt wurde auch erhalten durch Kochen von 4-Chlorbenzanthron in 30 ccm Methylalkohol und 2 g Kaliumhydroxyd. Nach 3—4 stündigem Kochen wurde wie oben behandelt. Die Ausbeute war etwas geringer. Schmelzpunkt 177°.

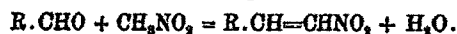
Der I. G. Farbenindustrie, Werk Höchst, danken wir verbindlichst für die Überlassung von Präparaten.

Über den Mechanismus der Kondensation aromatischer Oxyaldehyde mit Nitromethan in Gegenwart organischer Basen

Von S. P. Makarow

(Eingegangen am 18. Juli 1934)

Knoevenagel und Walter¹⁾ zeigten, daß einige aromatische Aldehyde sich in Gegenwart von organischen Basen mit Nitromethan nach dem folgenden Schema kondensieren:



Diese Reaktion, die zu ω -Nitrostyrolen führt, ist ein Teil der ausführlichen Untersuchungen Knoevenagels und seiner Mitarbeiter über die Anwendung organischer Basen bei verschiedenen Kondensationen²⁾. Ähnliche Umsetzungen wurden auch von Ghosez³⁾ und von Lindwall und Machmann⁴⁾ beschrieben. Die Methode von Knoevenagel ist besonders für die Darstellung hydroxylhaltiger ω -Nitrostyrole geeignet, deren Gewinnung durch Alkalikondensation nach Thiele und Haeckel⁵⁾ und nach Remfry⁶⁾ durch die starke Harzbildung erschwert ist.

Die vorliegende Arbeit wurde zwecks Aufklärung des Mechanismus dieser interessanten Reaktion unternommen, die am Beispiel der Bildung des 5-Brom-vanilliden-nitromethans (3-Methoxy-4-oxy-5⁴brom- ω -nitrostyrols) aus 5-Bromvanillin und

¹⁾ Ber. 37, 4502 (1904).

²⁾ Knoevenagel, Ber. 37, 4461; Kn. u. Mottek, Ber. 37, 4464; Kn. u. Albert, Ber. 37, 4476; Kn. u. Herz, Ber. 37, 4483; Kn. u. Schröter, Ber. 37, 4484; Kn. u. Langensieper, Ber. 37, 4492; Kn. u. Arnot, Ber. 37, 4496 (1904).

³⁾ Ghosez, Bull. Soc. Chim. Belg. 41, 477 (1932).

⁴⁾ Lindwall u. Machmann, Journ. Amer. Chem. Soc. 54, 4739 (1932).

⁵⁾ Thiele u. Haeckel, Ann. Chem. 325, 1 (1902).

⁶⁾ Remfry, Journ. Chem. Soc., London 1911, 282.

Nitromethan in Gegenwart von Methylamin und an der analogen Bildung von Vanilliden-nitromethan (3-Methoxy-4-oxy- ω -nitrostyrol) studiert wurde. In den Arbeiten von Henry¹⁾ und von Cerf²⁾ über die Kondensation von Nitromethan, Formaldehyd und mehreren Aminen wurde festgestellt, daß unter bestimmten Bedingungen sich mit Aldehyden der Fettreihe Produkte bilden, die zugleich eine Aminogruppe und eine Nitrogruppe enthalten und Verbindungen des Typus



darstellen. Ähnliche Kondensationen wurden von Mannich und Chang³⁾ untersucht, die Formaldehyd mit Verbindungen der Art des Phenylacetylen und sekundären Aminen kondensierten; dabei spielt das Phenylacetylen dieselbe Rolle wie das Nitromethan in der Reaktion von Knoevenagel.

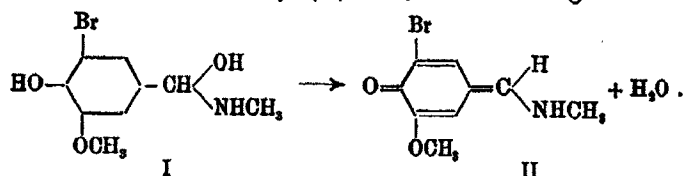
Die Arbeiten von Henry, Cerf und Mannich führten zu dem Versuch, die Zwischenprodukte der Knoevenagel'schen Reaktion zu isolieren, wobei die Voraussetzung gemacht wurde, daß sie nach dem gleichen Typus aufgebaut seien wie die vorhin erwähnten, aus drei Stoffen synthetisierten Verbindungen. Die Versuche bestätigten in gewissem Maß diese Annahme und es gelang uns, eine Reihe von Zwischenprodukten zu isolieren und ihr Verhalten zu studieren. Setzt man 5-Bromvanillin mit Methylamin in molekularem Verhältnis um und verwendet dabei ein Lösungsmittel, das an der Reaktion nicht teilnimmt, so erhält man das Anlagerungsprodukt (3-Methoxy-4-oxy-5-brom-phenyl)-methylamino-carbinol (I) in Form farbloser Krystallnadeln. Diese Substanz ist gegen die Einwirkung feuchter Luft und erhöhter Temperatur sehr empfindlich. An der Luft färbt sie sich bald gelb und spaltet beim Aufbewahren langsam Methylamin ab unter Rückbildung des 5-Bromvanillins. Durch Säuren und Alkali erfolgt quantitative Verseifung zum Aldehyd. Ohne merkliche Zersetzung läßt sich diese Verbindung in der Kälte in einem guten Vakuum oder unter einem indifferenten Lösungsmittel (Petroläther, Chloroform usw.) aufbewahren. Beim Erhitzen im Vakuum auf 100° verliert sie

¹⁾ Ber. 38, 2027, 2036 (1905).

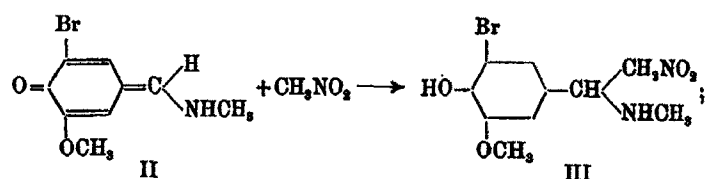
²⁾ Compt. rend. 195, 1084 (1932).

³⁾ Ber. 66, 418 (1933).

quantitativ 1 Mol. Wasser und geht in das 3-Methoxy-5-brom-1-methylamino-chinomethyd (II) über, das intensiv gelb ist:

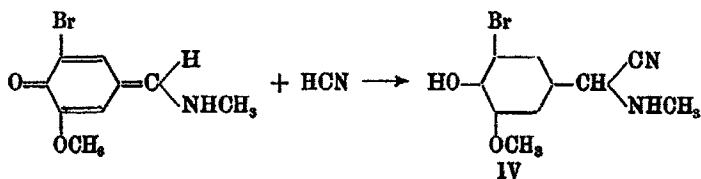


Diese Umbildung geht auch in alkoholischer Lösung von statten. Bei der Einwirkung von Methylamin auf die alkoholische Lösung von 5-Brom-vanillin entsteht sofort das Chinomethyd. Einen großen Einfluß auf diese Umbildung besitzt die Temperatur. In der Kälte scheiden sich die gelben Polyeder des Chinomethyds nur nach einem langen Stehenlassen der alkoholischen Lösung aus, während beim Erwärmen die Substanz sich rasch und quantitativ in Form eines feinkristallinen, gelben Niederschlags ausscheidet. Zur Kondensation mit Nitromethan kommt die chinoide Form (II) gemäß dem Schema:



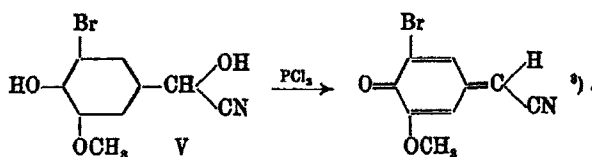
denn der Versuch zeigte, daß die frisch hergestellte Verbindung (I) mit Nitromethan nicht reagiert und sich mit ihm auch bei längerem Stehen nicht verändert. Liegen dagegen Reaktionsbedingungen vor, die einen Übergang der Substanz (I) in (II) ermöglichen, das ist z. B. beim Erwärmen des Reaktionsgemisches und beim Zusatz einer geringen Menge Alkohol der Fall, so findet die Kondensation mit dem Nitromethan statt; die farblosen Krystalle des (3-Methoxy-4-oxy-5-brom-phenyl)-methylamino-carbinols färben sich zuerst beim Übergang in das Chinomethyd gelb und lösen sich hernach im Nitromethan mit intensiv roter Farbe auf. Nach kurzem Stehen fällt das Kondensationsprodukt in Form langer, roter, nadelförmiger Krystalle aus. Um die Ansichten über den Verlauf der Kondensation zu bestätigen und die Rolle der Nitrogruppe aufzuklären, und um

auch das Auftreten stark gefärbter Produkte klar zu machen, untersuchten wir die Umsetzung des 3-Methoxy-5-brom-1-methylamino-chinomethyds mit Blausäure; diese lagert sich an und bildet (3-Methoxy-4-oxy-5-brom-phenyl)-methylamino-acetonitril (IV)¹⁾:



Die Reaktion verläuft bei gewöhnlicher Temperatur und ist vom Verschwinden der gelben Färbung begleitet, die von der chinoiden Form herrührt. Die Verbindung (I) setzt sich unter diesen Bedingungen nicht mit Blausäure um. Die entstandene Verbindung scheidet sich in Form von farblosen Nadeln ab, die sich leicht in Wasser und Alkohol auflösen. Säuren oder Laugen spalten sie sofort zum ursprünglichen Aldehyd.

Als Zwischenprodukt dieses Zerfalls tritt das 5-Bromvanillin-cyanhydrin auf, das in einigen Fällen, wenn auch stark mit 5-Bromvanillin verunreinigt, isoliert werden konnte (vgl. Versuchsteil). Ein speziell hergestelltes 5-Bromvanillin-cyanhydrin (V), das analog dem Vanillin-cyanhydrin²⁾ gewonnen wurde, zeigt eine außerordentliche große Neigung dazu, die Elemente des Wassers abzuspalten und in die Chinomethydeverbindung überzugehen. Läßt man Phosphorchloride auf die ätherische Lösung des Cyanhydrins einwirken, so tritt die Bildung von 3-Methoxy-5-brom-chino-1-cyan-methyde ohne Zwischenstufen ein (Bildung des Chlorids):

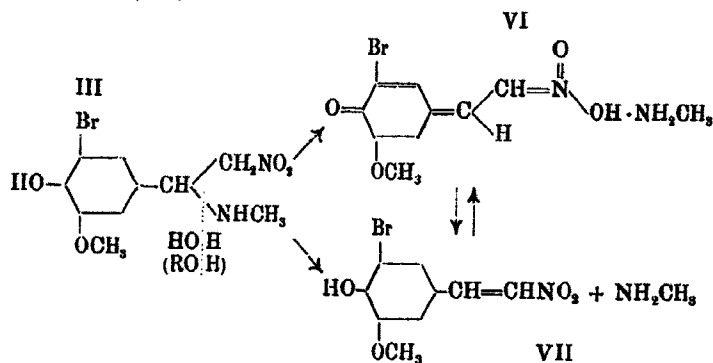


¹⁾ Analog. Verb. vgl. Knoevenagel, Ber. 37, 4073, 4087 (1904).

²⁾ Gorski u. Makarow, Ber. 66, 674 (1933).

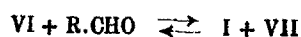
³⁾ Analoge Umwandlung von Vanillin-cyanhydrin in Chinomethyde-derivate vgl. Gorski u. Makarow, Ber. 66, 674 (1933).

Die Wasserabspaltung tritt auch spontan beim Aufbewahren auf. Im Bildungsschema des Nitrostyrols konnte die Verbindung (III), die infolge der Anlagerung des Nitromethans an die chinoiden Gruppierung entsteht analog der Bildung des (3-Methoxy-4-oxy-5-brom-phenyl)-methylamino-acetonitrils, nicht isoliert werden, denn sie isomerisiert sich sogleich zu dem roten Methylaminsalz (VI) oder geht in 3-Methoxy-5-brom-4-oxy- ω -nitrostyrol (VII) über.



Die Reaktion verläuft derart, daß die Verbindung VII entsteht, infolge des vorhandenen Überschusses an Aldehyd und Nitromethan tritt das abgespaltene Methylamin von neuem mit dem Aldehyd zusammen und bildet Verbindung (I), die dann nach dem vorigen Schema eine neue Menge Nitrostyrol bildet. Die Existenz der Verbindung (VI) ist mit den sauren Eigenschaften der Nitroverbindung zu erklären; die Menge dieser Form wird bestimmt durch die Menge der anderen Komponenten in der Lösung.

Bei der Bildung dieses Salzes aus 5-Brom-3-methoxy-4-oxy- ω -nitrostyrol oder aus der Verbindung (III) und ebenso bei der Entstehung des Nitrostyrols muß man die Teilnahme eines Zwischenproduktes, des entsprechenden Nitroäthanol, annehmen, entsprechend dem Cyanhydrin, für das ähnliche Umwandlungen schon bewiesen sind. Infolge des Umstandes, daß sich das Methylamin vom Anlagerungsprodukt (III) leicht abspalten läßt, und wegen des folgenden Gleichgewichtes:



verläuft die Kondensation des Aldehyds mit dem Nitromethan beinahe quantitativ. Das 3-Methoxy-4-oxy-5-brom- ω -nitrostyrol scheidet sich aus der Lösung in Form von gelben Nadeln (Schmp. 189—190°) ab. Die Reaktionsflüssigkeit ist zu Beginn der Kondensation hell orange; sie wird entsprechend dem Ablauf der Kondensation rot und ist schließlich intensiv kirschrot. Bei der Reaktion mit Lauge zeigt das 4-Oxy-3-methoxy-5-brom- ω -nitrostyrol Säureeigenschaften, mit freien Basen oder den Salzen schwacher Säuren (Bicarbonat) bildet es farbige Salze; mit Methylamin bildet sich die Verbindung (VI). Auf analoge Weise bilden sich die Ammonium-, Natrium-, Barium-, Calciumsalze usw. Einige von ihnen wurden rein dargestellt und analysiert; es handelt sich hier um farbige, gewöhnlich kristallisierte Stoffe, die im Vakuum lange Zeit aufbewahrt werden können und mit Säuren das ursprüngliche 3-Methoxy-4-oxy-5-brom- ω -nitrostyrol zurückbilden. Die Analyse wurde durch Titrieren mit Säuren durchgeführt, wobei am Ende der Reaktion die Farbe von intensiv-rot in hellgelb umschlägt. Man kann daher 3-Methoxy-4-oxy-5-brom- ω -nitrostyrol als außerordentlich empfindlichen alkalimetrischen Indicator empfehlen; seine Verwendung bei verschiedenen alkalimetrischen und acidimetrischen Analysen zeigte, daß er sehr geeignet und dem Methylorange beträchtlich überlegen ist.

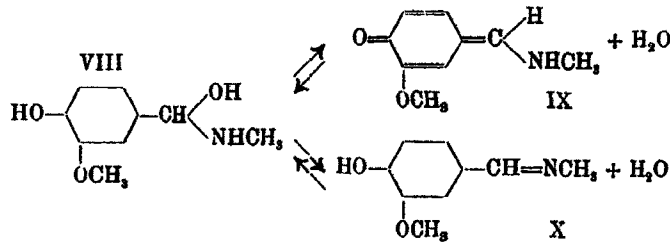
Schon Rosenmund¹⁾ beobachtete die Bildung farbiger Stoffe bei der Einwirkung von Alkali auf hydroxyhaltige Nitrostyrole. Er erhielt aus p-Oxy- ω -nitrostyrol orangegelbe und aus Vanilliden-nitromethan kirschrote sirupöse Stoffe, deren Reindarstellung jedoch wegen ihrer rasch verlaufenden Veränderung nicht gelang. Nichtsdestoweniger schreibt er diesen farbigen Produkten eine benzoide Struktur zu und charakterisiert sie als Salze der entsprechenden Oxy-nitro-äthanole. Eine solche Auffassung kann aber weder mit der Theorie der Färbung organischer Stoffe in Übereinstimmung gebracht werden, noch mit der Tatsache, daß farblose Salze des Phenyl-nitro-äthanoles und seiner zahlreichen Derivate existieren.

Die Untersuchung über den Mechanismus der Kondensation des Vanillins mit Nitromethan in Gegenwart von Methyl-

¹⁾ K. W. Rosenmund, Ber. 46, 1084 (1913).

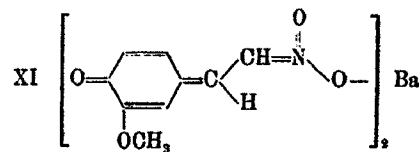
amin zeigte, daß die Bildung des Vanilliden-nitromethans nach dem analogen Schema verläuft; jedoch besitzen bei dieser Reaktion die Zwischenprodukte etwas andere Eigenschaften.

Das gelbe 3-Methoxy-1-methylamino-chinomethyd (IX), an das sich das Nitromethan anlagert, entsteht nur in der Lösung (eines ionisierenden Lösungsmittels). Die Verbindung ist mit dem Vanilliden-methylamin (X) im Gleichgewicht, das sich im Gegenteil beim Abdampfen des Lösungsmittels aus der Lösung ausscheidet. Beim Gleichgewicht dieser beiden Formen muß man das (3-Methoxy-4-oxy-phenyl)-methylamino-carbinol (VIII) als Zwischenprodukt annehmen, das ebenso das primäre Produkt bei der Umsetzung von Methylamin und Vanillin darstellt.



In nicht dissoziierenden Lösungsmitteln reagiert die Verbindung (X) nicht mit Nitromethan, sondern erst nach Zusatz von Alkohol oder Wasser.

Die Salze des 3-Methoxy-4-oxy- ω -nitrostyrols, besonders aber ihre Lösungen sind im Vergleich mit denen des Bromderivats weniger stabil, sie erleiden beim Aufbewahren tiefgehende Veränderungen, die vom Auftreten farbloser Substanzen begleitet sind. In reiner Form wurde das Bariumsalz (XI) erhalten.



Zum Schluß halte ich es für meine Pflicht, Herrn Prof. P. G. Sergejew für seine vielfachen, wertvollen Ratschläge zu danken und ebenso Herrn J. M. Gorski, dessen Liebenswürdigkeit ich die Durchführung der vorliegenden Arbeit verdanke.

Versuchstell

(3-Methoxy-4-oxy-5-brom-phenyl)-methylamino-carbinol

2,3 g 5-Bromvanillin wurden unter Erwärmen in 75 ccm trockenem Chloroform gelöst. Zur erkalteten Lösung wurden 2 ccm einer 20% alkoholischen Methylaminlösung (20% Überschuß) zugesetzt. Bald darauf schieden sich farblose, nadel-förmige Krystalle ab. Nach dem Abfiltrieren wurde die Substanz mit trockenem Äther gewaschen und ätherfeucht in den Vakuumexsiccator gebracht; Ausbeute 2 g. Schon bei der Berührung mit der Luft oder beim geringen Erwärmen (bis 40—45°) im Vakuum ging die Verbindung teilweise in das Chino-methy-derivat über und färbte sich dabei gelb. Eine ähnliche Umbildung führten ionisierende Lösungsmittel (Wasser, Alkohol) herbei. Wurden die wäßrigen Lösungen gekocht, so fand eine Verseifung des Produktes statt, die vom Verschwinden der gelben Färbung und der Entstehung von Methylamin (Lackmus!) und 5-Bromvanillin (Schmp. 164°) begleitet war. Beim Kochen der alkoholischen Lösung fand lediglich eine Wasserabspaltung aus dem Carbinolmolekül und die Bildung des Chinomethyderivates statt, das hernach auch als wenig löslicher, gelber, feinkrystallinischer Niederschlag ausfiel. Unlöslich in Kohlenwasserstoffen. Die Substanz schmolz unter teilweiser Veränderung bei 93—95°; dabei schied sich Wasser (in Form von Gasblasen) ab, während der intensiv gelb gefärbte Rückstand rasch krystallisierte und beim weiteren Erhitzen als 3-Methoxy-5-brom-1-methylamino-chinomethy bei 211° schmolz. Säuren und Laugen spalten die Verbindung zu 5-Bromvanillin und Methylamin.

5,827 mg Subst.: 0,237 ccm N (13,5°, 746,5 mm). — 0,1497 g Subst.: 0,1074 g AgBr.

$C_9H_{11}O_4NBr$ Ber. N 5,34 Br 30,49 Gef. N 4,76 Br 30,52

3-Methoxy-5-brom-1-methylamino-chinomethy

1. 2,3 g 5-Bromvanillin wurden unter Erwärmen in 25 ccm Alkohol gelöst und dann in der Kälte mit 2 ccm 20% Methylaminlösung versetzt. Dabei nahm die Lösung eine leichte Gelbfärbung an. Beim langsamen Erwärmen auf dem Wasserbade

vertiefte sich die Farbe der Lösung allmählich. Nach kurzem Kochen (3—5 Minuten) wurde die Lösung abgekühlt, wobei sich ein gelber, krystallinischer Niederschlag ausschied. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels im Vakuum konnte 2 g Produkt erhalten werden. Die Substanz schmolz bei 211°, worauf sie sich bei 214—215° zersetzte. In kaltem Wasser schwer löslich, löst sie sich in heißem Wasser und erzeugt dabei eine alkalische Reaktion (Abspaltung von Methylamin). Löslich in Alkohol und Aceton, unlöslich in Kohlenwasserstoffen. Säuren und Laugen verseifen zum ursprünglichen Aldehyd (Schmp. 164°).

5,768 mg Subst.: 0,307 ccm N (20,5°, 742 mm). — 0,1297 g Subst.: 0,1000 g AgBr.

$C_9H_{10}O_2NBr$ Ber. N 5,74 Br 32,75 Gef. N 6,07 Br 32,80

2. Wenn das oben beschriebene alkoholische Reaktionsgemisch nicht erwärmt wird, so dauert die Ausscheidung der Substanz mehrere Tage, dabei erhält man große, gelbe Polyeder, die ebenso bei 211° schmelzen.

3. Eine Einwaage von 0,5053 g (3-Methoxy-4-oxy-5-bromphenyl)-methylamino-carbinol wurde in einem Reagenzglas mit seitlichem Ansatzrohr im Wasserbad erwärmt und färbte sich dabei gelb (Bildung des Chinomethyds). Bei 85—90° Badtemperatur und höher verschwand die Krystallstruktur und man bemerkte die Bildung von Wassertröpfchen auf den kalten Teilen der Reagenzglaswand. Nachdem das Wasser durch Evakuieren entfernt worden war, wog der Rückstand 0,4693 g. Die Gewichtsabnahme beträgt 7,12% (ber. 6,86%). Das Produkt schmolz bei 209—210°, der Mischschmelzpunkt mit der Substanz, die nach der früheren Methode 1. oder 2. dargestellt worden war, zeigte keine Depression.

Der Umstand, daß der prozentuelle Verlust etwas zu groß und der Schmelzpunkt etwas zu niedrig ist, läßt sich durch die teilweise Bildung von 5-Bromvanillin unter dem Einfluß des Wassers und der Temperatur erklären.

**Die Einwirkung von Nitromethan
auf 3-Methoxy-5-brom-1-methylamin-chinomethyd.
Darstellung des CH_3NH_2 -Salzes**

0,6 g frisch bereitetes (3-Methoxy-4-oxy-brom-phenyl)-methylamino-carbinol, das mit wasserfreiem Ather und trockenem

Nitromethan gewaschen worden und unzersetzt war, wurden mit 6 ccm trockenem Nitromethan vermischt. Nach 5 stündigem Stehen im verschlossenen Gefäß ließ sich keine Veränderung beobachten. Beim langsamen Erwärmen auf dem Wasserbade, schon bei 45°, färbten sich die Krystalle leicht gelb (Chinomethyldbildung). Beim weiteren Erwärmen lösten sich die gelben Krystalle rasch im Nitromethan auf, wobei die Lösung intensiv rot wurde. Nach raschem Erhitzen auf 95—100° und nachfolgendem Abkühlen fielen aus der Lösung die nadelförmigen, dunkelroten Krystalle des Methylaminsalzes der acinitroverbindung aus, die filtriert und mit trockenem Äther gewaschen wurden. Ausbeute 0,5 g. Diese Verbindung ist in Wasser und Alkohol mit tief roter Farbe löslich; beim Erhitzen auf 150° tritt Zersetzung ohne Schmelzen ein. Mit Salzsäure wandelt sich die rote Farbe der Lösungen dieses Salzes in Gelb, und es schied sich das schwer lösliche 3-Methoxy-4-oxy-5-brom- ω -nitrostyrol (Schmp. 189—190°) ab.

3,610 mg Subst.: 0,284 ccm N (14°, 745,4 mm). — 0,1873 g Subst.: 0,1155 g AgBr.

$C_{10}H_{13}O_2N_2Br$ Ber. N 9,18 Br 26,55 Gef. N 9,15 Br 26,74

3-Methoxy-4-oxy-5-brom- ω -nitrostyrol

2,3 g (1 Mol) 5-Bromvanillin und 0,75 g (1,25 Mole) Nitromethan wurden mit 10 ccm Alkohol vermischt und dazu 1 Tropfen einer 20proz. alkoholischen Methylaminlösung zugesetzt. Darauf wurde das Gemisch auf dem Wasserbade bis zur Auflösung des 5-Bromvanillins (bis 70—75°) erhitzt und bei dieser Temperatur 6 Stunden lang gehalten. Die schwache Gelbfärbung der Lösung veränderte sich dabei allmählich und war schließlich intensiv kirschrot. Nach dem Abkühlen schieden sich aus der Lösung die gelben, nadelförmigen Krystalle des 3-Methoxy-4-oxy-5-brom- ω -nitrostyrols ab. Zum Umkrystallisieren wurde Alkohol, dem ein Tropfen Essigsäure zugesetzt worden war, verwendet; Schmp. 189—190° u. Zers.; Ausbeute 2 g. Leicht löslich in Aceton, schwer in Alkohol und Kohlenwasserstoffen. Durch Alkalien oder die Salze schwacher Säuren (Bicarbonat) entstehen die roten Salze. Eine Änderung der Färbung dieser Verbindung tritt infolge einer teilweisen Salzbildung schon beim Aufbewahren in Glasgefäßen ein.

3,920 mg Subst.: 0,178 ccm N (14°, 751,5 mm). — 0,1646 g Subst.: 0,1122 g AgBr.

$C_9H_9O_4NBr$ Ber. N 5,11 Br 29,19 Gef. N 5,35 Br 29,04

Ammoniumsalz. Unter Erwärmen wurden 0,7 g 3-Methoxy-4-oxy-5-brom- ω -nitrostyrol in 15 ccm Alkohol gelöst und nach dem raschen Abkühlen mit 0,25 ccm einer 25% wäßrigen Ammoniaklösung versetzt. Dabei färbte sich die Lösung intensiv rot. Unter Umrühren wurden sodann 25 ccm trockner Äther in kleinen Anteilen zugesetzt, nach kurzem Stehenlassen auf Eis schieden sich aus der Lösung die kleinen, orangeroten Nadeln des Ammoniumsalzes ab. Ausbeute 0,6 g. Die Verbindung läßt sich im Vakuum aufbewahren. Löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Kohlenwasserstoffen; Zersetzung bei 145—150°, ohne zu schmelzen.

0,465 g Subst., Verbrauch an n/10-HCl: 15,85 ccm.

$C_9H_{11}O_4N_2Br$ Ber. NH_3 5,84 Gef. NH_3 5,79

Methylaminsalz. Seine Darstellung entsprach der des Ammoniumsalzes. Aus 0,6 g Nitrostyrol und 0,4 ccm 20% Methylaminlösung wurden 0,4 g Salz in Form roter Krystallnadeln erhalten, die sich ebenso verhielten wie die des Methylaminsalzes, das aus Chinomethyld und Nitromethan dargestellt war.

0,373 g Subst., Verbrauch an n/10-HCl: 12,14 ccm.

$C_{10}H_{13}O_4N_2Br$ Ber. CH_3NH_2 10,16 Gef. CH_3NH_2 10,09

Bariumsalz. 0,6 g Nitrostyrol wurden unter Erwärmen in 60 ccm Alkohol aufgelöst und in der Kälte mit einer Lösung von 0,2 g Bariumhydroxyd versetzt. Es fiel sofort das Bariumsalz als feiner, hellroter Niederschlag aus, der mit Alkohol gewaschen wurde.

Ausbeute 0,7 g. Läßt sich im Vakuum gut aufbewahren, löslich in Wasser, unlöslich in organischen Lösungsmitteln.

0,515 g Subst., Verbrauch an n/10-HCl: 14,56 ccm.

$C_{10}H_{14}O_4N_2Br_2Ba$ Ber. Ba 20,14 Gef. Ba 19,42

Analog wurden die Salze anderer Metalle dargestellt.

(3-Methoxy-4-oxy-5-brom-phenyl)-methylamino-aceto-nitril

2 g (3-Methoxy-4-oxy-5-brom-phenyl)-methylamino-carbinol wurden mit 5 ccm Alkohol vermischt und die hellgelb gefärbte

Suspension mit 0,5 g (Überschuß) Blausäure versetzt. Danach trat vollständige Lösung und Entfärbung ein. Zur filtrierten Lösung gab man dann der Reihe nach 10 ccm wasserfreien Äther und 15 ccm Petroläther, wobei die Substanz in Form von farblosen Nadeln ausfiel. Ausbeute 1 g. Schmp. 93—94°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aceton, schwerer in Äther, unlöslich in Petroläther. Die Einwirkung von Säuren und Alkali lieferte den ursprünglichen Aldehyd. Als die alkoholisch-ätherische Lösung, die 0,5 g der Verbindung enthielt, mit 300 ccm käuflichen Petroläther vermischt wurde, kam es zu einer teilweisen Verseifung, die zu 5-Brom-vanillin-cyanhydrin führte, das sich in Form von farblosen Krystallen ausschied, die nur wenig mit 5-Bromvanillin verunreinigt waren. Schmelzpunkt dieses Gemisches = 150°. Diese Krystalle lösten sich in Wasser beim Erhitzen unter Gelbfärbung; mit Säuren entwickelt sich Blausäure. Doch konnte eine reine Substanz daraus nicht dargestellt werden.

4,070 mg Subst.: 0,383 ccm N (21°, 741,2 mm). — 0,1134 g Subst.: 0,0793 g AgBr.

$C_{10}H_{11}O_2N_2Br$ Ber. N 10,33 Br 29,52 Gef. N 10,65 Br 29,80

5-Brom-vanillin-cyanhydrin

Ein Kolben mit Rückflußkühler wurde mit 2,5 g 5-Bromvanillin, 3 ccm Blausäure, 5 ccm Alkohol und 0,1 g Kaliumcarbonat (oder Kaliumcyanid) beschickt. Erhielt man die Lösung im Sieden (30—35°) so war die Reaktion in 30 Minuten zu Ende; das Bromvanillin ging dabei vollkommen in Lösung. Die Lösung wurde warm filtriert und dann auf 0° abgekühlt. Dabei schied sich das 5-Brom-vanillin-cyanhydrin in Form von farblosen, nadelförmigen Krystallen ab; sie wurden auf dem Filter mit einem auf 0° abgekühlten Gemisch von Alkohol und Blausäure gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute 1,5 g. Das Cyanhydrin schmolz bei 106—107° u. Zers., der Rückstand krystallisierte dann wieder und schmolz bei 160°. Leicht löslich in Alkohol, schwerer in Äther, unlöslich in Petroläther. Färbt sich bei der Aufbewahrung an der Luft gelb. Säuren und Laugen verseifen zum 5-Bromvanillin.

3,390 mg Subst.: 0,165 ccm N (16°, 746,1 mm).

$C_9H_9O_2NBr$ Ber. N 5,43 Gef. N 5,45

3-Methoxy-5-brom-chino-1-cyan-methyd

0,2 g 5-Brom-vanillin-cyanhydrin wurden in 2 ccm absoluten Äther gelöst und mit 0,15 g Phosphortrichlorid versetzt, wobei sogleich die gelben Krystalle des Chinomethyderivates erschienen; darauf wurde das Reaktionsgemisch mit Eiswasser versetzt und der Chinomethydniederschlag abgesaugt. Ausbeute etwa 0,15 g. Umkrystallisieren aus Alkohol, Schmelzpunkt 173—174° u. Zers.

Vanilliden-methylamin

5 g Vanillin wurden unter Erwärmen in 8 ccm Alkohol gelöst und dann in die abgekühlte Lösung 4 ccm einer 25% alkoholischen Methylaminlösung eingetragen, wobei Erwärmung und Gelbfärbung eintraten. Nach langem Stehen fiel das Vanilliden-methylamin in Form von farblosen, großen, prismatischen Krystallen aus; Ausbeute 2 g. Durch Eindampfen des Filtrats im Vakuum und Umkrystallisieren des Rückstandes aus Petroläther wurden noch 2 g Produkt in Form von farblosen, glänzenden Blättchen erhalten. Schmp. 134—135° (u. ger. Zers.). In Wasser und Alkohol mit gelber Farbe löslich (Bildung von Chinomethyd), doch schied sich nach dem Verdampfen des Lösungsmittels wieder farbloses Vanillin-methylamin ab. Wird von Säuren und Laugen unter Bildung von Vanillin (Schmelzpunkt 81°) gespalten.

5,550 mg Subst.: 0,418 ccm N (20°, 757,2 mm).

$C_9H_{11}O_2N$ Ber. N 8,48 Gef. N 8,54

Ließ man auf die alkoholische Lösung des Vanilliden-methylamins, in der die chinoide Form vorherrschte, Nitromethan in molekularem Verhältnis einwirken, so trat eine starke Rotfärbung auf. Durch absoluten Äther schieden sich aus der Lösung rote, nadelförmige Krystalle aus, die nach der Entfernung des Lösungsmittels bald zerflossen. Beim Aufbewahren dieser Substanz oder beim Stehenlassen der alkoholischen Lösung erfolgte eine weitere Kondensation, die von der Bildung eines schwer löslichen, farblosen, krystallisierten Produktes und dem Entstehen von Methylamin (Lackmus) begleitet war. Wurden die gefärbten Lösungen mit Salzsäure versetzt,

so schieden sich die gelben Krystalle des Vanilliden-nitromethans aus (Schmp. 166°).

Bariumsalz des Vanilliden-nitromethans

0,7 g 3-Methoxy-4-oxy- ω -nitrostyrol wurden in 25 ccm Alkohol gelöst und mit 0,3 g Bariumhydroxyd in wäßriger Lösung versetzt. Beim Stehen in Eis fiel das Salz in Form von roten Krystallen aus; Ausbeute 0,7 g. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in organischen Lösungsmitteln. Säuren scheiden aus den Lösungen wieder Vanilliden-nitromethan aus.

0,234 g Subst., Verbrauch an n/10-HCl: 8,94 ccm.

$C_{18}H_{16}O_8N_2Ba$ Ber. Ba 26,14 Gef. Ba 26,62

(3-Methoxy-4-oxy-phenyl)-methylamino-aceto-nitril

1 g Vanilliden-methylamin wurde in 10 ccm absoluten Äther gelöst und mit 0,2 g wasserfreier Blausäure (Überschuß) versetzt. Dabei zeigte sich keine Veränderung; doch ließ sich nach dem Zusatz eines Tropfen Wassers und gutem Schütteln die Bildung gelber Tropfen feststellen, die dann zu einer farblosen, krystallinischen Masse erstarrten. Nadeln aus Äther, Schmp. 132°, leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aceton, schwer löslich in Äther und Kohlenwasserstoffen. Beim Lösen in Wasser tritt eine Gelbfärbung auf. Durch Säuren und Laugen erfolgt quantitative Spaltung zu Vanillin.

5,880 mg Subst.: 0,753 ccm N (23°, 750,2 mm).

$C_{10}H_{12}O_2N$ Ber. N 14,44 Gef. N 14,36

Moskau, im März 1934.

2112-66

Ein neues Verfahren zur Herstellung des Resazurins

Von Hermann Eichler

(Eingegangen am 16. August 1934)

Das Resazurin (Resazoin, Diazo-resorcin, Azoresorcin, 7-Oxy-[phenoxazon-2-N-oxyl]¹⁾) wird nach P. Weselsky und R. Benedikt²⁾ durch mehrtägige Einwirkung rauchender Salpetersäure auf eine ätherische Resorcinlösung und nach R. Nietzki³⁾ durch Oxydation von Nitroresorcin und Resorcin in alkoholischer Lösung mit Manganperoxyd und Schwefelsäure hergestellt. Da diese Verfahren, die vom Resorcin bzw. Nitroresorcin ausgehen, in der Hauptmenge Resorufin liefern, wurden Versuche unternommen, ein Verfahren zu finden, das als Hauptprodukt Resazurin liefert und von dem leicht zugänglichen Resorufin ausgeht. Dieses besteht in der Anlagerung des Sauerstoffs, der aus Wasserstoffperoxyd und konz. Schwefelsäure gebildet wird, an das in konz. Schwefelsäure gelöste Resorufin.

Die Sauerstoffanlagerung an das Resorufin in konz. Schwefelsäure, sodaalkalischer und saurer Lösung, mittels Manganperoxyd, Bleiperoxyd, Kaliumpermanganat, Kaliumbichromat liefert ebenso wie die Einwirkung rauchender Salpetersäure auf Lösungen von Resorcin in Alkohol, Tetrachlorkohlenstoff, Schwefelkohlenstoff, Eisessig kein brauchbares Ergebnis. Durch Einwirkung von Natriumnitrit und Manganperoxyd auf eine schwefelsaure, alkoholische oder wäßrige Resorcinlösung entstehen Verbindungen, deren rote bis blauviolette alkalische Lösungen nach der Reduktion mit Natriumhydrosulfit und Rückoxydation an der Luft rot fluorescieren.

¹⁾ Die Struktur vgl. R. Nietzki, A. Dietze u. H. Mäckler, Ber. 22, 3020 (1889).

²⁾ Monatsh. Chem. 1, 889 (1880); 5, 607 (1885).

³⁾ Ber. 24, 3366 (1891).

Resazurin und Resorufin geben mit Diazoniumsalzen Farbstoffe.

Versuchstell

Zur Resazurinherstellung verwendet man eine Lösung von 2 Teilen Resorufin in 20—40 Teilen konz. Schwefelsäure oder die mit 2—22 Teilen konz. Schwefelsäure versetzte Resorufinlösung, die nach dem vom Verfasser¹⁾ beschriebenen Verfahren aus 2 Teilen Resorcin, 19 Teilen konz. Schwefelsäure und 0,8 bis 3 Teilen Natriumnitrit hergestellt wurde. Man versetzt bei gewöhnlicher Temperatur mit 0,5—0,9 Teilen Wasserstoffperoxyd in Form seiner handelsüblichen, wäßrigen Lösung; die Sauerstoffanlagerung ist beendet, wenn eine mit Wasser verdünnte Probe mit Soda eine rein blaue, nur schwach fluoreszierende alkalische Lösung liefert; dies ist nach 20—30 Stunden der Fall. Das durch Verdünnen mit Wasser ausgeschiedene Resazurin wird wie in der Literatur beschrieben, z. B. nach R. Nietzki, A. Dietze und H. Mäckler²⁾, mit konz. Soda-lösung gereinigt.

Resazurin und Resorufin geben in ammoniakalischer, Ammoniumcarbonat- oder Sodalösung in Gegenwart von Harnstoff, Ammoniumsulfat oder -chlorid, besonders bei höheren Temperaturen mit Diazoniumsalzen braune Farbstoffe. Der Farbstoff mit diazotierter H-Säure (1,8-Amino-naphthol-3,6-disulfosäure) ist violett.

¹⁾ Vgl. dies. Journ. 139, 113 (1934).

²⁾ Ber. 22, 3020 (1889); vgl. auch R. Nietzki, Ber. 24, 3366 (1891).

Sternberg in Mähren.

Mitteilung aus dem Organischen Laboratorium der Technischen
Hochschule Stockholm

Aromatische Alkohole und Thioglykolsäure

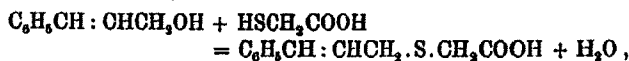
Von Bror Holmberg

(Eingegangen am 12. August 1934)

1. Einleitung

Auf der Suche nach einer Reaktion, die als Modell für die Einwirkung der Thioglykolsäure auf Lignin¹⁾ dienen könnte, haben wir in meinem Laboratorium diese Säure auch mit dem Zimtalkohol zusammengebracht. Schon bei gewöhnlicher Temperatur fand dabei eine Umsetzung statt, die wahrscheinlich in einer Addition der Säure an die Doppelbindung des Alkohols bestand, aber es ist mir noch nicht möglich gewesen, aus dem dickflüssigen Reaktionsgemische etwas Wohldefiniertes zu isolieren. Dies gelang aber nach Erhitzen des Alkohols mit der Säure, und ein hierbei entstandener, krystallisierter Stoff wurde als Cinnamyl-thioglykolsäure identifiziert. Die Bildung dieser Säure konnte auch nachgewiesen werden, als der Zimtalkohol mit der Thioglykolsäure in wäßriger Lösung erhitzt wurde, und noch viel besser verlief die betreffende Reaktion in Gegenwart von verdünnter Salzsäure.

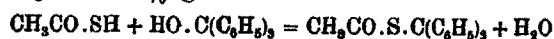
Mit der Addition der Thioglykolsäure an die Doppelbindung und der gewöhnlichen Esterifizierung konkurriert also die Sulfidbildung gemäß dem Schema:



wozu dann verschiedene Folgereaktionen kommen können. Wegen des großen Interesses dieser Umsetzungen für das oben angedeutete Problem habe ich untersucht, wie sich andere aromatische Alkohole gegen Thioglykolsäure verhalten. Ebenso

¹⁾ Vgl. Ingeniörsvetenskapsakademiens Handlingar, Nr. 103 (1930); dies. Journ. [2] 135, 57 (1932).

wie beim Zimtalkohol stellte ich hierbei die Sulfidbildung bei allen untersuchten, einfachen Phenylcarbinolen fest, während Benzylcarbinole und Dihydrozimtalkohol keine Spur einer Sulfidsäure ergaben. Diese Verhältnisse erinnern somit an die Feststellung von F. B. Stewart und P. K. McKinney¹⁾, daß bei Erhitzen von aliphatischen Alkoholen mit Thioessigsäure in Benzollösung hauptsächlich Carbonsäureester und Schwefelwasserstoff entstehen, während bei dem Triphenylcarbinol die Umsetzung zu 100%₀ gemäß der Formel:



verläuft.

Bei der Einwirkung von Thioglykolsäure auf Mandelsäure wurde keine Sulfidsäure gebildet, wohl aber, wenn Benzilsäure als Alkohol verwendet wurde. Dies steht in Übereinstimmung mit den Verhältnissen beim Erwärmen dieser Oxysäuren mit Thiophenolen in schwefelsäurehaltigem Eisessig, denn hierbei erhielten A. Bistrzycki und J. Risi²⁾ nur bei der Benzilsäure Umsetzung unter Sulfidbildung.

Die im folgenden beschriebenen Versuche mit Zimtalkohol und den Phenäthylalkoholen wurden in Zusammenhang mit den Diplomarbeiten der Herren Ingenieure L. C. Bratt, S. Holmberg und C. G. Sjölin ausgeführt. Die Untersuchung wurde dann mit materieller Unterstützung durch unsre Akademie der Wissenschaften fortgesetzt, wobei mir Herr Ingenieur G. Axberg durch Darstellung der erforderlichen Alkohole und Herr Lic. Phil. N. Hellström durch die Ausführung von Elementaranalysen behilflich gewesen sind.

2. Benzylalkohol und Thioglykolsäure

Die hier zu erwartende, schon seit langem bekannte Benzylthioglykolsäure stellte ich zuerst durch Umsetzung von Natriumbenzylmercaptid mit chloressigsäurem Natron in wäßriger Lösung dar und reinigte sie durch Umfällen aus ihrer mit Benzol geklärten sodaalkalischen Lösung, wonach sie bei 61—63° schmolz und das Äquiv.-Gew. 182,7, ber. 182,1, zeigte. Nach Neutralisierung von 3,65 g der Säure mit 20 ccm 1 n-Natronlauge, Zusatz der gleichen Menge überschüssiger Lauge

¹⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 53, 1482 (1931).

²⁾ Helv. chim. Acta 8, 582 (1925).

und Erhitzen der alkalischen Lösung 2 Stunden im Wasserbade ergab die auch nach dem Erkalten klare Lösung beim Ansäuern mit Salzsäure 3,5 g zurückgewonnene Säure vom Schmp. 60—62° und Äquiv.-Gew. 183,1. Eine Zersetzung der Säure durch das Alkali war also nicht zu konstatieren.

Bei den Versuchen mit Benzylalkohol und Thioglykolsäure wurden zuerst 5,4 g des Alkohols 4 Stunden im Wasserbade mit einer Lösung von 5 g Thioglykolsäure in 50 ccm 2 n-Salzsäure turbiniert; nach dem Erkalten schied sich 6,6 g eines farblosen Öles ab. Die wäßrige Lösung wurde mit 4 × 50 ccm Äther extrahiert, wobei 3,3 g einer farblosen Flüssigkeit (Thioglykolsäure) erhalten wurden, und das Öl wurde mit 2 × 25 ccm Wasser ausgeschüttelt; die wäßrigen Lösungen wurden mit Neutralrot als Indicator durch 3,8 + 0,8 ccm 1 n-Lauge neutralisiert. Das Öl ergab nach Zusatz von 10 ccm Wasser und Phenolphthalein mit 9 ccm 1 n-Natronlauge eine rosafarbene Emulsion, die mit weiteren 11 ccm Lauge 1 Stunde im Wasserbade erhitzt wurde. Nach Abtrennung von ungelöst gebliebenem Öl bildete dann die Lösung beim Ansäuern mit Salzsäure eine Emulsion, die ein farbloses Öl absetzte. Nach Impfen mit Benzyl-thioglykolsäure erstarrte das Öl im Eisschrank fast vollständig, und auf Tonscherben aufgestrichen ergab die erstarrte Masse 0,7 g reine Benzyl-thioglykolsäure vom Schmelzpunkt 61—63°, Äquiv.-Gew. 181,7, 59,50% C, 5,72% H und 17,77% S, gegen ber. Äquiv.-Gew. 182,1, 59,30% C, 5,53% H und 17,60% S. Mischschmelzpunkt mit dem oben beschriebenen Präparat 61—63°. — Bei einem anderen Versuche, wo reines Wasser statt Salzsäure verwendet wurde, konnte keine Benzyl-thioglykolsäure erhalten werden; ebensowenig nach 4 stündigem Erhitzen von äquivalenten Mengen Benzylalkohol und Thioglykolsäure ohne Lösungsmittel.

3. α -Phenäthylalkohol und Thioglykolsäure

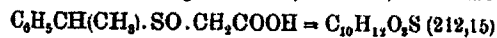
a) Über die α -Phenäthyl-thioglykolsäure

Um α -Phenäthyl-thioglykolsäure zu erhalten, wurde eine Lösung von 5 g Thioglykolsäure und 5 g Natriumhydroxyd in 50 ccm Wasser mit 10 g α -Phenäthylbromid und 70 ccm Alkohol versetzt, wonach die homogene Lösung sich selbst überlassen wurde. Am folgenden Tage wurde der Alkohol abdestilliert

und der Rückstand mit 100 ccm Wasser versetzt. Die nur schwach opaleszierende Lösung ergab beim Ansäuern mit 30 ccm 5 n-Salzsäure eine Emulsion, die ein schwach gelbliches Öl absetzte. Dieses Öl, welches nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte¹⁾, wurde mit Wasser gewaschen und wog dann 9,1 g. Eine über Schwefelsäure getrocknete Probe davon enthielt 62,9% C, 6,4% H und 15,8% S statt ber. 61,2% C, 6,2% H und 16,3% S, und ergab das Äquiv.-Gew. 211 gegen ber. 196,2. Es lag also eine ziemlich unreine α -Phenäthylthioglykolsäure vor. Um diese Säure besser zu charakterisieren, wurde sie zu den entsprechenden Sulfin- und Sulfonverbindungen oxydiert.

α -Phenäthyl-sulfinessigsäure: Von der rohen α -Phenäthylthioglykolsäure wurden 7,5 g gegen Phenolphthalein mit 33,3 ccm 1 n-Natronlauge neutralisiert und mit noch 66,6 ccm derselben Lauge versetzt. Die schwach trübe Lösung wurde filtriert, in die eine Hälfte des Filtrats wurde Kohlensäure eingeleitet bis zum Entfärben, wonach 4,5 g pulverisiertes Kaliumpersulfat zugesetzt wurden. Dabei trat bald Entwicklung von Kohlensäure ein, das Gemisch erwärmte sich gelinde und am folgenden Tage war eine schwach milchige, nach dem Filtrieren klare Lösung entstanden. Beim Ansäuern mit 15 ccm 5 n-Salzsäure wurde ein Öl ausgefällt, das bald spontan in 2,1 g eines grobkrySTALLINISCHEN Pulvers vom Schmelzpunkt 112—115° (unter schwacher Gasentwicklung) und Äquiv.-Gew. 212,1 überging. Nach Umkrystallisierung von 1,4 g des Rohprodukts aus 25 ccm heißem Benzol wurden 1,2 g reine Säure vom Schmp. 115—116° bis 117° (unter Gasentwicklung) erhalten.

0,2238 g Subst.: 0,4650 g CO₂, 0,1148 g H₂O. — 0,1945 g Subst.: 0,2153 g BaSO₄. — 0,1680 g Subst.: 7,93 ccm 0,0996 n-NaOH.



Ber. C	56,56	H	5,70	S	15,11	Äquiv.-Gew.	212,15
Gef. „	56,67	„	5,74	„	15,20	„	212,7

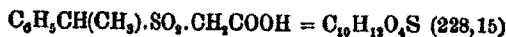
Die andere Hälfte der alkalischen Lösung der α -Phenäthylthioglykolsäure wurde 4 Stunden im Wasserbade erhitzt und dann die anscheinend unverändert gebliebene Lösung wie

¹⁾ Nachtrag bei der Korrektur: Neulich habe ich auch diese Säure krystallisiert erhalten. Schmp. 64—66°.

oben mit Kohlensäure und Persulfat usw. behandelt. Dabei wurden schließlich 2,5 g rohe α -Phenäthyl-sulfinessigsäure vom Schmp. 112—114° (u. Zers.) und Äquiv.-Gew. 212,2 erhalten. Die α -Phenäthyl-thioglykolsäure ist also gegen heißes, verdünntes Alkali beständig.

α -Phenäthyl-sulfinessigsäure: Eine kleine Portion roher α -Phenäthyl-thioglykolsäure wurde mit 27,3 ccm 1,04 n-Natronlauge neutralisiert. Nach Verdünnen mit 13 ccm Wasser wurden unter Einleitung von Kohlensäure 160 ccm (ber. 150 ccm) einer 4 prozent. Lösung von Kaliumpermanganat langsam zuge-tröpfelt, wobei der letzte Kubikzentimeter selbst nach einer $\frac{1}{2}$ Stunde nicht verbraucht war. Am folgenden Tage wurde das Mangansuperoxyd abgenutscht und das klare und farblose Filtrat mit 5 g Schwefelsäure in 20 ccm Wasser versetzt. Da sich nur eine unbedeutende Menge eines schwach gelblichen Öles ausschied, wurde das Gemisch mit 3×100 ccm Äther extrahiert. Nach Abdestillieren des Äthers blieb eine dickflüssige Flüssigkeit zurück, die beim Anreiben vollständig erstarrte. Dieses Rohprodukt löste sich vollständig in 60 ccm heißem Wasser; beim Erkalten schied sich wieder ein Öl ab, das erst nach Impfen in eine grobkristallinische Masse von 3,7 g Gewicht, Schmp. 107—109° und Äquiv.-Gew. 231 (ber. 228) überging. Nach Lösen von 3,0 g davon in 50 ccm heißem Benzol kristallisierten beim Erkalten 2,8 g kleine Krystalle vom Schmp. 112—113° aus.

0,2100 g Subst.: 0,4043 g CO₂, 0,1010 g H₂O. — 0,2342 g Subst.:
0,2420 g BaSO₄. — 0,1569 g Subst.: 6,90 ccm 0,0996 n-NaOH.



Ber.	C 52,60	H 5,30	S 14,05	Äquiv.-Gew. 228,15
Gef.	„ 52,51	„ 5,33	„ 14,19	„ 228,3

Auch aus der α -Phenäthyl-sulfinessigsäure wurde durch Oxydation mit Permanganat in derselben Weise die Sulfonsäure gewonnen, wobei das Rohprodukt den Schmp. 111—112° und das Äquiv.-Gew. 228,1 zeigte.

Es wurde auch versucht, durch Erhitzen von mit Natriumhydroxyd neutralisierter α -Phenäthyl-thioglykolsäure mit bromessigsaurem Natron (vgl. die β -Säure unten) die entsprechende Thetinsäure darzustellen, aber ohne Erfolg.

b) Versuche mit Thioglykolsäure

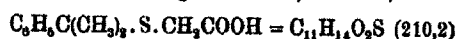
Zur Darstellung der α -Phenäthyl-thioglykolsäure aus α -Phenäthylalkohol und Thioglykolsäure wurden zuerst 6,1 g des Alkohols 4 Stunden im Wasserbade mit 5 g Thioglykolsäure in 50 ccm 2 n-Salzsäure turbiniert, worauf der wäßrigen Lösung mit 4 \times 50 ccm Äther 1,45 g Thioglykolsäure entzogen wurden. Aus dem nach dem Erhitzen ungelöst gebliebenen Öle wurde mit 25 ccm Wasser soviel Säure extrahiert, wie 3 ccm 1 n-Lauge entsprechen; das Öl verbrauchte dann zum Neutralisieren gegen Phenolphthalein 38 ccm derselben Lauge. Nach Zusatz von weiteren 40 ccm Lauge und 1 stündigem Erhitzen des Gemisches waren nur 0,5 g des Öles ungelöst geblieben und die Lösung ergab mit Salzsäure 7,5 g eines neuen Öles, das von 31,6 ccm 1 n-Natronlauge neutralisiert wurde. Die neutrale Lösung wurde mit 30 ccm Wasser verdünnt, mit 8,8 g Soda und 8,5 g Kaliumpersulfat versetzt und dann mit Wasser gekühlt, bis Kohlensäureentwicklung begann. Am folgenden Tage wurde eine Spur abgeschiedenen Öles abfiltriert und das klare Filtrat mit 15 ccm 5 n-Salzsäure versetzt, wobei 5,9 g rohe α -Phenäthyl-sulfinsäure vom Schmp. 107—112° und Äquiv.-Gew. 214,9 ausgeschieden wurden. Nach Umkrystallisierung aus Benzol schmolz die Säure bei 115—117° unter schwacher Gasentwicklung, der Mischschmelzpunkt mit dem oben beschriebenen Präparate war der gleiche. Die Analyse ergab 56,74% C, 5,67% H, 15,19% S und das Äquiv.-Gew. 212,0, ber. 56,56% C, 5,70% H, 15,11% S und Äquiv.-Gew. 212,15. — Bei einem ähnlichen Versuche, aber mit reinem Wasser statt 2 n-Salzsäure wurden nur 0,5 g Sulfinsäure erhalten. Nach Umkrystallisierung aus Benzol schmolz diese Säure bei 114—116° zu einer blasigen Schmelze und ergab das Äquiv.-Gew. 212,4, ber. 212,15. — Durch 4 stündiges Erhitzen von 6,1 g α -Phenäthylalkohol mit 5 g Thioglykolsäure im Wasserbade und analoges Anarbeiten wie oben beschrieben gewann ich 2,2 g rohe Sulfinsäure vom Schmp. 108—111° und Äquiv.-Gew. 214,6; nach Umkrystallisierung aus Benzol schmolz diese Säure bei 115—117° u. Zers.



4. Dimethylphenylcarbinol und Thioglykolsäure

Nach Behandlung von 6,8 g Dimethylphenylcarbinol mit 5 g Thioglykolsäure in 50 ccm 2 n-Salzsäure wie üblich erstarrte das dabei ungelöst verbliebene Öl nach dem Erkalten allmählich zu einer kompakten Krystallmasse, die nach Pulverisierung und Waschen mit Wasser 9,7 g wog, bei 69–72° schmolz und das Äquiv.-Gew. 212,2 zeigte. Aus der wäßrigen Reaktionslösung und dem Waschwasser wurden mit Äther 1,1 g Thioglykolsäure zurückgewonnen. Das Reaktionsprodukt wurde in Benzol gelöst, wonach Petroläther zugesetzt und das Gemisch im Eisschrank aufbewahrt wurde. Nadel förmige Prismen, Schmp. 72–74°.

0,2159 g Subst.: 0,4985 g CO₂, 0,1321 g H₂O. — 0,2226 g Subst.: 0,2472 g BaSO₄. — 0,3232 g Subst.: 13,86 ccm 0,1107 n-NaOH.



Ber. C	62,80	H	6,71	S	15,25	Äquiv.-Gew.	210,2
Gef. "	62,72	"	6,85	"	15,25	"	210,6

Als statt der Salzsäure 50 ccm Wasser als Lösungsmittel für die Thioglykolsäure verwendet wurden, erhielt ich nach der entsprechenden Aufarbeitung ein dickflüssiges Öl, das allmählich zu 2,8 g Krystalle vom Schmp. 70–73° und Äquiv.-Gew. 204,5 erstarrte. Aus Benzol-Petroläther wurden 1,7 g nadel förmige Prismen vom Schmp. 72–74° und Äquiv.-Gew. 210,0 gewonnen.

Die durch 4 stündiges Erhitzen von 6,8 g Dimethylphenylcarbinol mit 5 g Thioglykolsäure im Wasserbade erhaltene Dimethylphenylmethyl-thioglykolsäure (roh 3,3 g) war weniger rein; sie schmolz nach dem Umkrystallisieren bei 69–72°, zeigte das Äquiv.-Gew. 207,1 und enthielt 62,50% C, 6,80% H und 15,06% S.

Die Darstellung einer Sulfidsäure aus Dimethylphenylmethylbromid und sekundärem Natriumthioglykolat ist mir noch nicht gelungen, sondern unter den bis jetzt innegehaltenen Bedingungen ist anscheinend nur eine Verseifung des Bromids eingetreten. Das Produkt aus dem Dimethylphenylcarbinol und Thioglykolsäure wird daher nur unter einem gewissen Vorbehalt als Dimethylphenylmethyl-thioglykolsäure formuliert.

5. Benzhydrol und Thioglykolsäure

Beim Versuch zur Darstellung der hier zu erwartenden Diphenylmethyl-thioglykolsäure aus Diphenylmethylbromid und sekundärem Natriumthioglykolat trat wie beim Dimethylphenylmethylbromid hauptsächlich Verseifung des Bromids zu Benzhydrol ein und nur eine Spur des Thioglykolsäurederivates wurde erhalten. Etwas besser verlief die Reaktion, als auch primäres Thioglykolat anwesend war, denn als bei einem Versuch ein Gemisch von 12,4 g Diphenylmethylbromid in 100 ccm Alkohol mit einer Lösung von 6 g Thioglykolsäure und 4,7 g Natriumhydroxyd in 25 ccm Wasser 2 Stunden unter Rückfluß erhitzt und der Alkohol abdestilliert worden war, ergab die mit 100 ccm Wasser verdünnte und von einer reichlichen Menge Öl abgetrennte Lösung beim Ansäuern mit Schwefelsäure eine Emulsion, die allmählich 0,5 g kristallisierte Diphenylmethyl-thioglykolsäure vom Schmp. 127—129° und Äquiv.-Gew. 257,3 absetzte.

Zur Darstellung der Diphenylmethyl-thioglykolsäure aus Benzhydrol und Thioglykolsäure wurden 9,2 g des Alkohols 4 Stunden im Wasserbade mit 5 g der Säure in 50 ccm 2 n-Salzsäure turbiniert, worauf das ungelöste Öl beim Erkalten zu einer kompakten Krystallmasse erstarrte. Nach Pulverisieren und Waschen mit Wasser wog das Produkt 12,9 g, während das Filtrat beim Extrahieren mit 4 × 75 ccm Äther 0,7 g farblose Flüssigkeit lieferte. Das feste Produkt ergab mit 48,5 ccm 1 n-Natronlauge eine schwach alkalische, fast klare Lösung, die sich nach Zusatz von noch 10 ccm Lauge und einstündigem Erhitzen auch beim Erkalten nicht veränderte; beim Filtrieren begann aber das Filtrat zu kristallisieren und am nächsten Tage war ein Brei von haarfeinen Nadeln entstanden. Nach Absaugen und Waschen mit Wasser wog das so erhaltene Natriumsalz der Diphenylmethyl-thioglykolsäure 8,4 g. Analyse des lufttrocknen Salzes:

0,3801 g Subst. verloren über Schwefelsäure 0,0766 g. — 0,6615 g Subst. lieferten nach Versetzen mit Schwefelsäure und Abfiltrieren der freigemachten Säure 0,1308 g Na_2SO_4 .



Ber. H_2O 20,46 Na 6,53 Gef. H_2O 20,15 Na 6,40

Aus der Mutterlauge des Natriumsalzes wurden mit Salzsäure 6,4 g rohe Diphenylmethyl-thioglykolsäure vom Schmelzpunkt 125—128° und Äquiv.-Gew. 265 gewonnen, und nach Auflösen von 5,9 g dieser Säure in 35 ccm heißem Benzol krystallisierten beim Erkalten 4,1 g Tafelchen vom Schmelzpunkt 129—130° aus.

0,2112 g Subst.: 0,5417 g CO₂, 0,1022 g H₂O. — 0,3413 g Subst.: 0,3085 g BaSO₄. — 0,8110 g Subst.: 10,90 ccm 0,1107 n-NaOH.



Ber. C 69,72 H 5,46 S 12,42 Äquiv.-Gew. 258,2

Gef. „ 69,95 „ 5,41 „ 12,41 „ 257,7

Nach 2 stündigem Erhitzen einer Lösung von 2,6 g der Diphenylmethyl-thioglykolsäure in 20 ccm 1 n-Natronlauge im Wasserbade wurden beim Ansäuern der Lösung 2,55 g Säure vom Schmp. 129—130° und Äquiv.-Gew. 258,4 zurückgewonnen.

Nach Erhitzen von 9,2 g Benzhydrol mit 5 g Thioglykolsäure in 50 ccm Wasser entstand beim Erkalten eine ölige Krystallmasse; bei der üblichen Aufarbeitung wurden 4,3 g Benzhydrol zurückgewonnen und 4,5 g rohe Diphenylmethyl-thioglykolsäure erhalten.

Beim Erhitzen der gleichen Mengen Ausgangsmaterial ohne Verdünnungsmittel 4 Stunden im Wasserbade entstanden 12,6 g rohe Diphenylmethyl-thioglykolsäure.

6. Methyl-diphenylcarbinol und Thioglykolsäure.

Die Darstellung der Methyl-diphenylmethyl-thioglykolsäure durch Umsatz von Methyl-diphenylmethylbromid mit sekundärem Natriumthioglykolat gelang nicht. Dagegen wurde bei der Einwirkung von Thioglykolsäure auf Methyl-diphenylcarbinol ein Produkt erhalten, das aus jener Säure bestehen dürfte, obgleich weder sie noch ihr Sulfinderivat krystallisiert erhalten werden konnten.

Nach 4 stündigem Turbinieren im Wasserbade von 5 g Methyl-diphenylcarbinol mit 2,5 g Thioglykolsäure in 25 ccm 2 n-Salzsäure und Erkalten konnten 6 g ungelöstes Öl abgetrennt werden, während der wäßrigen Lösung mittels 4 × 50 ccm Äther 1,5 g einer farblosen Flüssigkeit entzogen wurden. Das Öl ergab mit 13,5 ccm 1 n-Natronlauge und Phenolphthalein eine rosafarbene Emulsion, die nach Zusatz von noch

11,5 ccm der Lauge und 1 stündigem Erhitzen sich in eine obere Ölschicht und eine wäßrige Lösung schied. Die heiß abgetrennte Lösung erstarrte dann beim Erkalten zu einem Brei von weißen Blättchen; diese verloren über Schwefelsäure 21,5% und enthielten dann 7,0% Na. Da ein Salz $\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C.S.CH}_2\text{COONa}$, $5\text{H}_2\text{O}$ 23,44% H_2O und in wasserfreier Form 7,82% Na erfordert, dürfte es stark verunreinigt gewesen sein. Es löste sich auch nicht klar in heißem Wasser, und mit Salzsäure ergab seine Lösung ein unkrystallisierbares Öl; ebenso die Mutterlauge des Salzes. Noch ungünstiger waren die Ergebnisse beim Erhitzen der Komponenten mit Wasser oder ohne Verdünnungsmittel.

7. Triphenylcarbinol und Thioglykolsäure

Die Triphenylmethyl-thioglykolsäure, die schon von E. Biilmann und N. V. Due¹⁾ aus Triphenylmethylchlorid und Thioglykolsäure mit dem Schmp. 162,5—163° dargestellt wurde, gibt ein in Wasser wenig lösliches Natriumsalz und verträgt Erhitzen mit Natronlauge, ohne zersetzt zu werden. — Bei der Darstellung der Säure aus Triphenylcarbinol und Thioglykolsäure wurden 5,2 g pulverisierter Alkohol 4 Stunden im Wasserbade mit einer Lösung von 2 g Thioglykolsäure in 25 ccm 2 n-Salzsäure turbinert. Nach dem Erkalten wurden 6,6 g pulverige Substanz abgenutscht und das Filtrat mit 4×50 ccm Äther extrahiert, wobei 0,4 g einer farblosen Flüssigkeit gewonnen wurden. Das Pulver wurde mit 25 ccm 1 n-Natronlauge erwärmt, wobei 0,5 g Triphenylcarbinol ungelöst verblieben, während aus dem heißen, schwach milchigen Filtrate mit 20 ccm 2 n-Salzsäure 6,2 g rohe Triphenylmethyl-thioglykolsäure vom Schmp. 161—163° und Äquiv.-Gew. 342,2 ausgefällt wurden. Von dieser Säure wurden 5,5 g in 50 ccm heißem Benzol gelöst, wonach beim Erkalten 4,6 g dicke Tafeln oder kurze Prismen vom Schmp. 162—164° auskrystallisierten.

0,2298 g Subst.: 0,8366 g CO_2 , 0,1107 g H_2O . — 0,3037 g Subst.:
0,2138 g BaSO_4 . — 0,4327 g Subst.: 11,70 ccm 0,1107 n-NaOH.



Ber. C	75,40	H	5,43	S	9,59	Äquiv.-Gew.	334,2
Gef. „	75,55	„	5,39	„	9,67	„	334,1

¹⁾ Bull. Soc. chim. [4] 35, 384 (1924).

Bei einer Wiederholung des Versuches wurde das feste Reaktionsgemisch mit heißer Sodalösung behandelt, wonach die sich aus dem klaren Filtrate beim Erkalten ausscheidenden Blättchen analysiert wurden.

0,5675 g der lufttrocknen Krystalle wurden pulverisiert und verloren dann beim längeren Liegen an der Luft 0,0826 g und darauf über Schwefelsäure noch 0,0362 g, also zusammen 0,1188 g an Gewicht, wonach daraus 0,0878 g Na_2SO_4 erhalten wurden. — 0,7955 g Subst.: 0,1296 g Na_2SO_4 . — 0,2042 g Subst. bei der Verbrennung: 0,1123 g H_2O .



Ber. H_2O	20,18	Na	5,15	H	6,10
Gef. „	20,93	„	5,01, 5,27	„	6,15

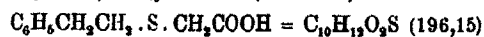
Beim Erhitzen mit 25 ccm Wasser statt der Salzsäure entstanden 5,5 g festes Substanzgemisch, und das Filtrat davon erforderte zum Neutralisieren 20,5 ccm 1 n-Lauge. Aus dem Gemische wurden 4 g Carbinol und 1,2 g Triphenylmethyl-thioglykolsäure gewonnen. — Als schließlich 5,2 g des Carbinols 4 Stunden mit 2 g Thioglykolsäure im Wasserbade erhitzt worden waren, wobei zuerst Verflüssigung und dann wieder Erstarren eintrat, wog das pulverisierte und mit Wasser gewaschene Reaktionsprodukt 6,6 g. Das rohe Produkt schmolz bei 158 bis 163°. Äquiv.-Gew. 344,4; aus Benzol krystallisiert, schmolz es bei 162—164°; Äquiv.-Gew. 335,7, ber. 334,2.

8. Benzylcarbinole und Thioglykolsäure

a) Über die β -Phenäthyl-thioglykolsäure

Die β -Phenäthyl-thioglykolsäure wurde zuerst genau wie die entsprechende α -Säure aus β -Phenäthylbromid und sekundärem Natriumthioglykolat dargestellt. Farblose, nadelförmige Prismen aus Kohlenstofftetrachlorid (mit Petroläther) vom Schmp. 56—58°.

0,2205 g Subst.: 0,4925 g CO_2 , 0,1219 g H_2O . — 0,2140 g Subst.: 0,2530 g BaSO_4 . — 0,1530 g Subst.: 7,83 ccm 0,0996 n-NaOH.



Ber. C	61,18	H	6,17	S	16,34	Äquiv.-Gew.	196,15
Gef. „	60,92	„	6,18	„	16,24	„	196,2

Viel bequemer erhält man indessen diese Säure durch Addition von Thioglykolsäure an Styrol. Um die Geschwindigkeit dieser Reaktion kennenzulernen, wurden zuerst Ge-

mische der betreffenden Stoffe in ungefähr äquivalenten Mengen dargestellt, nach gewissen Zeiten bei gewöhnlicher Temperatur Eisessig zugesetzt und die unverbrauchte Thioglykolsäure durch Titrieren mit Jodlösung bestimmt. Hierbei wurden die folgenden Umsätze gefunden:

Zeit in Stunden:	2	4	10	24	48
Proz. Umsatz:	17,8	30,6	53,5	94,3	97,0

Bei Verwendung von Thioglykolsäure in ungefähr doppeltem Überschuß ohne und mit Eisessig oder Benzol als Lösungsmittel wurden die in der folgenden Tabelle zusammengestellten Resultate erhalten. Bei den Versuchen ohne Lösungsmittel betrug das Jod-Äquivalentgewicht der benutzten Thioglykolsäure 92,9 und bei den anderen Versuchen 93,8. Bei den längeren Zeiten erfordernden Versuchen waren die Reaktionsgefäße (100-cem-Erlenmeyerkölbchen) mit Kohlensäure gefüllt.

Thioglykols. in g	Styrol in g	Thioglykols. Styrol	Zeit in Stunden	Umsatz in Proz.
Ohne Lösungsmittel				
0,3107	0,1699	2,05	1	36,6
0,2627	0,1459	2,02	2	50,0
0,2709	0,1471	2,06	5	79,0
0,3369	0,1806	2,35	8	90,8
0,5273	0,2538	2,33	16	100,0
0,3371	0,1762	2,14	32	(103,0)
Mit je 10 cem Eisessig				
0,4115	0,2152	2,12	1	5,4
0,3445	0,1829	2,09	2	10,6
0,3495	0,1906	2,03	5	26,4
0,3583	0,1988	2,00	8	36,1
0,3502	0,1983	2,01	16	65,0
0,5749	0,2878	2,22	22	77,5
0,4112	0,2098	2,17	27,5	80,0
Mit je 10 cem Benzol				
0,3339	0,1670	2,22	1	0,3
0,5584	0,2732	2,25	16	5,8
0,3119	0,1678	2,06	32	8,0

Die Addition verläuft also ziemlich rasch sowohl in den Gemischen der Komponenten für sich allein, wie in Eisessiglösung, während ihre Geschwindigkeit durch Benzol stark herabgesetzt wird. Bei einem präparativen Versuch wurden daher einfach 5,6 g Styrol mit 6,6 g Thioglykolsäure gemischt; nach

24 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur wurde eine Lösung von 10 g Soda in 70 ccm Wasser zu dem immer noch flüssigen, aber viscoser gewordenen Gemische zugesetzt. Unter Entwicklung von Kohlensäure entstand dabei eine homogene Lösung, die beim Ansäuern mit 25 ccm 5 n-Salzsäure ein farbloses Öl ausschied. Im Eisschrank erstarrte das Öl zu 10 g einer lockeren Krystallmasse vom Schmp. 52—55° und Äquiv.-Gew. 202,5. Von dieser Masse wurden 9,3 g in 25 ccm heißem Kohlenstofftetrachlorid gelöst, wonach die Lösung mit 75 ccm Petroläther milchig wurde und nach Anreiben 7 g nadelförmige Prismen vom Schmp. 57—59° absetzte; Mischschmelzpunkt mit dem oben beschriebenen Produkt 56—58°; bei der Analyse ergab das Präparat 61,04% C, 6,29% H, 16,26% S und das Äquiv.-Gew. 196,3, ber. 61,18% C, 6,17% H, 16,34% S und Äquiv.-Gew. 196,2.

Nach Erhitzen von 0,02 Mol. (4 g) mit Natriumhydroxyd neutralisierter β -Phenäthyl-thioglykolsäure mit 0,02 Mol. Natriumhydroxyd in 50 ccm Wasser im Wasserbade 5 Stunden und Zusatz von Schwefelsäure wurden 3,4 g Säure vom Schmp. 57—58° und Äquiv.-Gew. 196,7 ausgefällt, und aus der Mutterlauge wurden durch Extraktion mit Äther noch 0,5 g Säure vom Schmp. 57—58° und Äquiv.-Gew. 197,0 gewonnen. Auch diese Sulfidsäure verträgt also Erhitzen mit Alkalilauge, ohne merkbar zersetzt zu werden.

β -Phenäthyl-sulfinessigsäure wurde wie das entsprechende α -Phenäthyl-derivat aus 10 g β -Phenäthyl-thioglykolsäure, 21,5 g Soda und 13,5 g Kaliumpersulfat in 100 ccm Wasser dargestellt. Beim Ansäuern mit 25 ccm 5 n-Salzsäure fiel ein Öl aus, das beim Anreiben in 10 g einer krystallinischen Masse vom Schmp. 105—106°¹⁾ und Äquiv.-Gew. 213,2 überging. Beim Umkrystallisieren von 2,0 g des Rohproduktes aus 25 ccm Benzol wurden 1,8 g nadelförmige Prismen ausgeschieden, die bei langsamem Erhitzen bei 104—105° und bei schnellem bei 108—109° schmolzen.

¹⁾ Bei der ersten Darstellung der β -Phenäthylsulfinessigsäure wurde ein Rohprodukt erhalten, welches bei 89—92° schmolz und das Äquiv.-Gew. 214,5 zeigte. Bei der Umkrystallisierung dieses Präparates aus Benzol wurde aber die Form vom Schmp. 108—109° erhalten, und die anscheinend existenzfähige, leichter schmelzbare Modifikation konnte dann nicht mehr wiedergefunden werden.

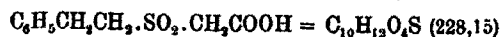
0,2038 g Subst.: 0,4243 g CO_2 , 0,1063 g H_2O . — 0,2316 g Subst.:
0,2539 g BaSO_4 . — 0,2110 g Subst.: 9,96 ccm 0,0996 n-NaOH.



Ber. C	56,56	H	5,70	S	15,11	Äquiv.-Gew.	212,15
Gef. „	56,78	„	5,84	„	15,06	„	212,7

β -Phenäthyl-sulfonessigsäure: Eine Lösung von 4 g β -Phenäthyl-thioglykolsäure in 20 ccm 1 n-Natronlauge wurde mit 30 ccm Wasser verdünnt und wie bei der α -Säure mit 113 ccm (ber. 105 ccm) 4prozent. Kaliumpermanganatlösung oxydiert. Am folgenden Tage wurde das Mangansuperoxyd abgenutzt und das Filtrat mit 6 g Schwefelsäure in 25 ccm Wasser versetzt. Dabei entstand eine Emulsion, welche langsam nur sehr wenig Öl ausschied und beim Extrahieren mit 2×200 ccm Äther 4,1 g eines dickflüssigen Rückstandes ergab. Beim Anreiben krystallisierte die Masse und als sie mit 25 ccm heißem Wasser behandelt wurde, entstand eine klare Lösung, welche beim Erkalten wieder eine dickflüssige Masse abschied. Diese Masse wurde geimpft, aber sie krystallisierte nicht, bevor alles Wasser wieder verdunstet war. 3,5 g Säure in 50 ccm heißem Benzol gelöst, lieferten beim Erkalten einen talgähnlichen Brei von äußerst dünnen Haaren; 2,8 g vom Schmelzpunkt 77—78°.

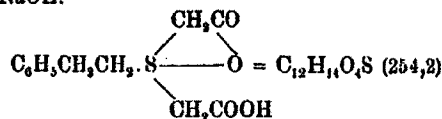
0,2579 g Subst.: 0,4988 g CO_2 , 0,1245 g H_2O . — 0,2084 g Subst.:
0,2166 g BaSO_4 . — 0,3652 g Subst.: 14,45 ccm 0,1107 n-NaOH.



Ber. C	52,60	H	5,30	S	14,05	Äquiv.-Gew.	228,15
Gef. „	52,75	„	5,40	„	14,27	„	228,3

β -Phenäthyl-thetinessigsäure: Ein Gemisch von 3,9 g β -Phenäthyl-thioglykolsäure und 2,8 g Bromessigsäure wurde mit 40 ccm 1 n-Natronlauge neutralisiert und 4 Stunden im Wasserbade erhitzt. Die nur schwach opaleszierende Lösung wurde von 1,0 ccm derselben Lauge schwach alkalisch und ergab mit 5 ccm 5 n-Salzsäure ein dickflüssiges Öl, das beim Anreiben in 3,4 g haarfeine Nadeln überging. Dieses Rohprodukt schmolz bei 107° unter heftigem Aufschäumen; Äquiv.-Gew. 261,6. Beim Umkrystallisieren von 3,0 g Säure aus 30 ccm Wasser wurden 1,8 g feine Nadeln erhalten, Schmp. 112—113° u. Zers.

0,2423 g Subst.: 0,5049 g CO₂, 0,1221 g H₂O. — 0,2006 g Subst.:
0,1870 g BaSO₄. — 0,1824 g Subst. (gegen Phenolphthalein): 7,17 ccm
0,0996 n-NaOH.



Ber. C	56,65	H	5,55	S	12,62	Äquiv.-Gew.	254,2
Gef. "	56,83	"	5,64	"	12,80	"	255,4

b) Versuche mit Benzylcarbinolen und Thioglykolsäure

Nach 4 stündigem Erhitzen unter Turbinieren von 6,1 g β -Phenäthylalkohol mit 5 g Thioglykolsäure in 50 ccm 2 n-Salzsäure wurde nur eine gewisse, normale Esterifizierung des Alkohols beobachtet; ganz ähnliche Ergebnisse erhielt ich beim Erhitzen der Komponenten ohne Lösungsmittel, während in Gegenwart von 50 ccm Wasser auch diese Reaktion fast vollständig ausblieb.

Auch beim Erhitzen von Methylbenzyl- und Dimethylbenzyl-carbinol mit Thioglykolsäure für sich oder in 2 n-Salzsäure war keine Sulfidbildung zu konstatieren.

9. Dihydrozimmtalkohol und Thioglykolsäure

Die möglicherweise hier zu erwartende Dihydrocinnamylthioglykolsäure wurde zuerst wie die α -Phenäthylthioglykolsäure aus Dihydrocinnamylbromid und sekundärem Natriumthioglykolat dargestellt und dabei als Öl erhalten. Von diesem Öle wurde eine 20 ccm 1 n-Natronlauge entsprechende Menge nach Neutralisation mit dieser Lauge mit Kaliumpersulfat bei Gegenwart von Soda zu der Dihydrocinnamyl-sulfinessigsäure oxydiert. Beim Ansäuern mit Salzsäure wurde ein Öl ausgeschieden, das beim Anreiben zu krystallisieren begann und dabei 4,7 g festes Produkt vom Schmp. 104—107° und Äquiv.-Gew. 231,8 ergab. Aus Aceton wurde die Dihydrocinnamyl-sulfinessigsäure als prismatische Nadeln erhalten, Schmp. 114° bis 115° u. Zers.

0,1816 g Subst.: 0,3911 g CO₂ und 0,1016 g H₂O. — 0,2498 g Subst.:
0,2562 g BaSO₄. — 0,3088 g Subst.: 12,34 ccm 0,1107 n-NaOH.



Ber. C	58,36	H	6,24	S	14,17	Äquiv.-Gew.	226,2
Gef. "	58,74	"	6,26	"	14,09	"	226,1

Zur Feststellung der Wirkung von Alkali auf die Dihydrocinnamyl-thioglykolsäure wurde die neutrale Lösung der Säure in 20 ccm 1 n-Natronlauge noch mit derselben Menge Lauge versetzt und 2 Stunden im Wasserbade erhitzt, worauf nach dem Erkalten Kohlensäure eingeleitet wurde. Dabei wurde ein Tröpfchen Öl ausgeschieden; nach Oxydation des Filtrates mit 5,4 g Kaliumpersulfat usw. wurden 4,3 g Sulfinsäure vom Schmelzpunkt 109—111° und Äquiv.-Gew. 227,0 erhalten. Von diesem Rohprodukt wurden 3,85 g in der Wärme in einem Gemisch von 50 ccm Benzol und 20 ccm Aceton gelöst, wonach beim Erkalten 3,2 g schmale Blättchen oder flache Nadeln vom Schmp. 114—115° (u. Zers.) und Äquiv.-Gew. 226,1 auskristallisierten. Das Erhitzen der rohen Dihydrocinnamyl-thioglykolsäure mit Alkali scheint somit nur eine gewisse Reinigung bewirkt zu haben.

Bei den Versuchen, Dihydrozimtalkohol mit Thioglykolsäure in 2 n-Salzsäure zur Reaktion zu bringen, konnte weder die Sulfidsäure noch durch Oxydation in nachweisbarer Menge die Sulfinsäure isoliert werden. Qualitativ ähnliche Resultate wurden erhalten, als der Dihydrozimtalkohol mit Thioglykolsäure für sich oder in wäßriger Lösung erhitzt wurde. Die Reaktion zwischen dem Alkohol und der Säure dürfte somit in einer gewöhnlichen Esterifizierung bestanden haben. Daneben scheint jedoch noch eine andere Umsetzung des Alkohols einzutreten, denn als das nach den Verseifungsversuchen ungelöst verbliebene, oder dabei ausgeschiedene Öl mit Wasserdampf destilliert wurde, blieb etwa ein Drittel davon im Destillationsgefäß zurück.

10. Zimtalkohol und Thioglykolsäure

a) Über die Cinnamyl-thioglykolsäure

Die Cinnamyl-thioglykolsäure, die vor geraumer Zeit von J. Bongartz¹⁾ durch Reduktion von Zimtaldehyd-mercaptalessigsäure mit Zinkstaub in stark alkalischer Lösung erhalten wurde, habe ich sowohl nach dieser Methode wie durch Umsatz von Cinnamylbromid mit sekundärem Natriumthioglykolat in Wasser-Alkohollösung usw. dargestellt. Im letzten Falle erhielt ich aus 10 g des Bromids und 4,8 g Thioglykolsäure 9,5 g rohe Cinn-

¹⁾ Ber. 21, 481 (1888).

amyl-thioglykolsäure vom Schmp. 71—76° und Äquiv.-Gew. 220,6; Schuppen oder farblose Täfelchen aus Kohlenstofftetrachlorid; Schmp. 77—79°.

0,1853 g Subst.: 0,4814 g CO₂ und 0,0995 g H₂O. — 0,2600 g Subst.: 0,2920 g BaSO₄. — 0,2648 g Subst.: 11,44 ccm 0,1107 n-NaOH.



Ber. C 68,42 H 5,81 S 15,40 Äquiv.-Gew. 208,15
 Gef. „ 68,49 „ 6,01 „ 15,42 „ „ 208,7

Denselben Schmelzpunkt fand ich für nach Bongartz dargestellte und in derselben Weise gereinigte Cinnamyl-thioglykolsäure und auch für ein Gemisch beider Präparate.

Nach 2stündigem Erhitzen von 2,1 g mit 80 ccm 1 n-Natronlauge versetzter Cinnamyl-thioglykolsäure im Wasserbade und Erkalten ergab die unverändert verbliebene Lösung mit 20 ccm 2 n-Salzsäure 2,05 g regenerierte Säure vom Schmp. 75 bis 77° und Äquiv.-Gew. 209,1.

Um die Cinnamyl-thioglykolsäure zu dem entsprechenden Sulfid zu oxydieren, versetzte ich 2,1 g der Säure mit 10 ccm 1 n-Natronlauge und 2,7 g Kaliumpersulfat, und in dem Maße wie das Gemisch sauer wurde, wurde mehr Lauge in Portionen von je 1 ccm hinzugefügt. Als insgesamt 18,5 ccm davon verbraucht waren, wurden noch 1,5 ccm zugesetzt; am folgenden Tage wurde die immer noch alkalische Lösung mit 10 ccm 2 n-Salzsäure angesäuert. Dabei fiel ein Öl aus, das bald zu 2,1 g einer krystallinischen Masse vom Schmp. 115—117° (unter Gasentwicklung) und Äquiv.-Gew. 228,1 erstarrte. Die Cinnamyl-sulfinessigsäure bildet, aus heißem Aceton-Benzol krystallisiert, nadelförmige Prismen, die beim Erhitzen sintern und unter Gasentwicklung bei etwa 124—125° schmelzen.

0,1938 g Subst.: 0,4183 g CO₂ und 0,0950 g H₂O. — 0,2086 g Subst.: 0,2154 g BaSO₄. — 0,3322 g Subst.: 13,38 ccm 0,1107 n-NaOH.



Ber. C 58,89 H 5,40 S 14,90 Äquiv.-Gew. 224,15
 Gef. „ 58,87 „ 5,48 „ 14,18 „ „ 224,3

b) Versuche mit Zimtalkohol und Thioglykolsäure

Nach 4stündigem Turbinieren im Wasserbade von 6,7 g Zimtalkohol mit 5 g Thioglykolsäure in 50 ccm 2 n-Salzsäure wurde ein Öl erhalten, das nach dem Erkalten allmählich zu

einer teigigen Masse erstarrte. Nach Abgießen der wäßrigen Lösung und Kneten der Masse mit 2×25 ccm Wasser wurden aus den Lösungen mit 4×75 ccm Äther 1,2 g farblose Flüssigkeit extrahiert, während die gewaschene Masse mit Phenolphthalein und 44 ccm 1 n-Natronlauge eine rosafarbene Emulsion ergab. Nach Zusatz von weiteren 20 ccm der Lauge schied die milchige Lösung bis am folgenden Tage ein wenig einer klebrigen Masse aus und veränderte sich dann auch beim Erhitzen nicht mehr. Beim Ansäuern mit 15 ccm 5 n-Salzsäure ergab sie ein Öl, das in 9,2 g einer etwas teigigen Krystallmasse überging. Nach Lösen in 20 ccm warmem Kohlenstofftetrachlorid und Filtrieren der schwach trüben Lösung ergab diese beim Aufbewahren im Eisschrank 3,5 g glänzende Krystallblättchen von dem Schmp. $77-79^\circ$ (auch in Mischung mit den oben beschriebenen Präparaten) und der Zusammensetzung der Cinnamyl-thioglykolsäure.

0,2510 g Subst.: 0,5827 g CO_2 und 0,1298 g H_2O . — 0,2266 g Subst.:
0,2545 g BaSO_4 . — 0,2870 g Subst.: 12,44 ccm 0,1107 n-NaOH.

$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH} : \text{CHCH}_2 \cdot \text{S} \cdot \text{CH}_2\text{COOH} = \text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{S}$ (208,15)
Ber. C 63,42 H 5,81 S 15,40 Äquiv.-Gew. 208,15
Gef. „ 63,32 „ 5,79 „ 15,43 „ „ 208,4

Die aus diesem Präparate durch Oxydation mit Persulfat dargestellte und aus Aceton und Benzol umkrystallisierte Sulfinsäure schmolz sowohl für sich als in Mischung mit dem andern Präparate unter Gasentwicklung bei $123-124-125^\circ$ und bei der Analyse ergab sie 58,76% C, 5,18% H, 14,15% S und Äquiv.-Gew. 224,3 statt ber. 58,89% C, 5,40% H, 14,30% S und Äquiv.-Gew. 224,15.

Bei einem ähnlichen Versuch mit Wasser statt Salzsäure wurden 1,5 g Krystalle isoliert, die aus Kohlenstofftetrachlorid umkrystallisiert reine Cinnamyl-thioglykolsäure vom Schmelzpunkt $77-79^\circ$ und das Äquiv.-Gew. 207,5 lieferten.

Beim Erhitzen von 6,7 g Zimtalkohol mit 5 g Thioglykolsäure ohne Lösungsmittel 4 Stunden im Wasserbade entstanden 2,4 g rohe Cinnamyl-thioglykolsäure.

Wenn Zimtalkohol und Thioglykolsäure in etwa 25% Überschuß bei gewöhnlicher Temperatur gemischt wurden, bildeten sich allmählich homogene Gemische, in denen gemäß jodometrischer Bestimmungen der Thioglykolsäure nach den an-

gegebenen Zeiten die folgenden Mengen des Alkohols umgesetzt waren:

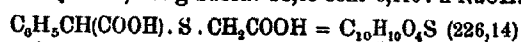
Zeit in Stunden:	1	2	4	6	12	24
Prozentualer Umsatz:	37	45	61	70	87	94

Bei präparativen Versuchen ist es mir jedoch noch nicht gelungen, aus in dieser Weise bereiteten Reaktionsgemischen etwas Definiertes zu isolieren. Dies war auch nicht möglich, als statt des Alkohols sein Acetat oder Benzoat verwendet wurden, obgleich auch von ihnen Thioglykolsäure mit ungefähr derselben Geschwindigkeit wie von dem freien Alkohol verbraucht wurde. Es ist daher wohl wahrscheinlich, daß unter diesen Umständen hauptsächlich Addition von der Säure an die Doppelbindung des Alkohols stattfindet. Die Untersuchung der hierbei entstehenden Produkte soll fortgesetzt werden.

11. Mandelsäure und Thioglykolsäure

Um die Eigenschaften der hier möglicherweise zu erwartenden Phenyl-thiodiglykolsäure kennenzulernen versetzte ich eine gut gekühlte Lösung von 7 g Natriumhydroxyd und 6,9 g Thioglykolsäure in 50 ccm Wasser mit 10,8 g Phenylbromessigsäure und fällte am folgenden Tage die entstandene Sulfidsäure mit 40 ccm 5 n-Salzsäure aus. Hierbei entstand ein Brei von weißen Kryställchen, welche nach dem Absaugen und Waschen mit Wasser 9,6 g wogen, bei 130—133° schmolzen und das Äquiv.-Gew. 113,2 zeigten. Beim Umkrystallisieren von 9,0 g des Produktes aus 50 ccm Wasser wurden 7,8 g schmale, fast nadelförmige Prismen vom Schmp. 133—135° erhalten.

0,2145 g Subst.: 0,4134 g CO₂ und 0,0868 g H₂O. — 0,2368 g Subst.: 0,2419 g BaSO₄. — 0,3037 g Subst.: 24,15 ccm 0,1107 n-NaOH.



Ber. C 53,06 H 4,46 S 14,18 Äquiv.-Gew. 113,1

Gef. „ 53,20 „ 4,58 „ 14,03 „ „ 113,6

Obgleich die Phenyl-thiodiglykolsäure also ziemlich schwerlöslich in Wasser ist, wurde keine Spur davon ausgeschieden, weder nach Erhitzen von 7,6 g Mandelsäure 4 Stunden im Wasserbade mit 5 g Thioglykolsäure in 25 ccm 2 n-Salzsäure noch nach ähnlicher Erhitzung der Komponenten ohne Lösungsmittel und darauffolgender Lösung des Gemisches in 25 ccm heißem Wasser.

12. Benzilsäure und Thioglykolsäure

Nach 4 stündigem Turbinieren von 5,7 g Benzilsäure mit 2,5 g Thioglykolsäure in 25 ccm 2 n-Salzsäure im Wasserbade war ein Öl entstanden, das beim Erkalten in eine feste Krystallmasse überging. Nach Pulverisierung und Waschen mit Wasser wog die Masse 6,6 g, schmolz sehr unscharf bei etwa 145—175° (zum Schluß unter Gasentwicklung) und zeigte das Äquiv.-Gew. 164,6, während aus den Wasserlösungen mit 4 × 50 ccm Äther 1,5 g einer farblosen Flüssigkeit extrahiert wurden. Von der Krystallmasse wurden 6,1 g in 25 ccm heißem Aceton gelöst und dann 75 ccm Benzol zugefügt, wonach im Eisschrank allmählich 1,2 g fast mikroskopische, flache Prismen oder schmale Täfelchen auskrystallisierten. Das Präparat schmolz unter langsamer Gasentwicklung bei 194—196° und zeigte die Zusammensetzung der erwarteten una-Diphenylthiodiglykolsäure.

0,2176 g Subst.: 0,5098 g CO₂ und 0,0912 g H₂O. — 0,1962 g Subst.: 0,1504 g BaSO₄. — 0,2547 g Subst.: 15,15 ccm 0,1107 n-NaOH.

(C₆H₅)₂C(COOH) · S · CH₂COOH = C₁₆H₁₄O₄S (302,2)

Ber. C 68,54 H 4,67 S 10,61 Äquiv.-Gew. 151,1

Gef. „ 68,88 „ 4,69 „ 10,58 „ „ 151,9

Mit Wasser statt Salzsäure wurden bei einem sonst ähnlichen Versuch 6,0 g einer festen Masse erhalten, welche indessen aus fast reiner Benzilsäure vom Schmp. etwa 145—150° und Äquiv.-Gew. 198 bestand. — Beim Erhitzen wie oben, aber ohne Lösungsmittel, wurden 7,1 g eines festen Rohproduktes vom Schmp. etwa 165—180° und Äquiv.-Gew. 156,2 erhalten, während das Waschwasser 9,5 ccm 1 n-Natronlauge verbrauchte. Von dem festen Produkte ergaben 6,5 g beim Umkrystallisieren aus 25 ccm Aceton und 50 ccm Benzol 3,2 g Kryställchen vom Aussehen und Schmelzpunkt wie bei der reinen Diphenylthiodiglykolsäure oben und dem Äquiv.-Gew. 151,5.

Stockholm, August 1934.

Mitteilung aus den Chemischen Laboratorien der Universität
und der Technischen Hochschule zu Helsingfors

Über die Einwirkung von Natriumhypobromit auf Dimethylpinakole

Von Baron John Palmén

(Eingegangen am 27. Juli 1934)

Seitdem Lieben¹⁾ durch Studium der Oxydation organischer Verbindungen mit Kaliumhypoiodit gezeigt hat, daß dieses nur auf solche einwirkt, welche die Gruppen $-\text{COCH}_3$, $-\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$ oder in Ausnahmefällen eine Methylengruppe enthalten, haben Alkalihypohalogenitlösungen im allgemeinen als ein spezifisches Reagens auf die zwei erstgenannten Gruppen gegolten.

Alkalische Hypobromitlösungen sind mit großem Erfolg besonders von Tiemann, Semmler und Wallach²⁾ in der Terpenchemie für diese sogenannte Bromoform-Spaltung angewandt worden. Da jedoch ein Überschuß von Hypobromit dazu führt, daß das Methyl als Tetrabrommethan abgespalten wird, ist m. E. die Bezeichnung Tetrabrom-methan-Spaltung vorzuziehen. Während unzählige organische Verbindungen, wie Collie³⁾ gezeigt hat, beim Erhitzen mit Alkalihypobromit Tetrabrom-methan geben, gibt es auch Fälle, in denen die Reaktion versagt. Dieses hat Harries mit Hübner⁴⁾ im Falle eines Cyclopentenderivates, das eine kernsubstituierte Acetylgruppe enthielt, nachgewiesen. Ebenso haben

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. Spl. 7, 218 (1870).

²⁾ Tiemann, Ber. 30, 254, 597 (1897); Tiemann u. Schmidt, Ber. 31, 883 (1898); Semmler, Ber. 33, 276 (1900); Semmler u. Bartelt, Ber. 41, 386, 870 (1908); Wallach, Ber. 30, 424 (1897); Ann. Chem. 323, 346 u. 358 (1902); 339, 113 (1905).

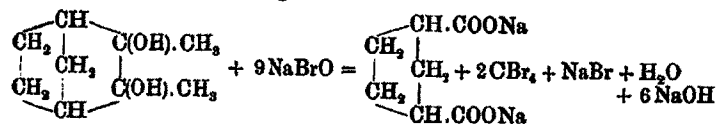
³⁾ Journ. Chem. Soc., London 65, 262—264 (1894).

⁴⁾ Ann. Chem. 296, 301, 309 (1897).

Harries und Eschenbach¹⁾ bewiesen, daß ein phenylsubstituiertes aliphatisches 1,6-Diketon mit 2 Acetylen gegen Alkalihypochlorit resistent ist. Das ist freilich nicht der Fall bei einem cyclischen Diketon mit ebenfalls zwei Acetylgruppen, dem Santendiketon, da Semmler und Bartelt²⁾ als Oxydationsprodukt Cyclopentan-1,3-dicarbonsäure vom Schmp. 87° isoliert haben. Bemerkenswert ist jedoch, daß die trans- und nicht die cis-Form der Säure entsteht. Da das Diketon durch Ringaufspaltung des bicyclischen Kohlenwasserstoffes Santen entsteht, muß man annehmen, daß sich die Acetylene auf derselben Seite der Ringebene befinden. Bei einer Wiederholung von Semmler und Bartelts Versuch konnten nur Spuren an trans-Cyclopentan-1,3-dicarbonsäure isoliert werden.³⁾

Dagegen gab ein Santendiketon, das außerdem noch Santenglykol enthielt, die auch von Pospischill⁴⁾ dargestellte cis-Cyclopentan-1,3-dicarbonsäure vom Schmp. 121°. Es war demnach anzunehmen, daß dieses Reaktionsprodukt vom Santenglykol herrührte, weshalb letzteres mit Natriumhypobromit behandelt wurde. Dabei wurde tatsächlich in guter Ausbeute cis-Cyclopentan-1,3-dicarbonsäure erhalten. Die erhaltene Tetrabrommethan-Menge bestätigte, daß zwei Methyle abgespalten wurden.

Die Reaktion beweist die Konstitution des Santenglykols und erhärtet analytisch Semmlers Formel für Santen. Der Reaktionsverlauf ist folgender:



Wie schon erwähnt, liefert die Oxydation des Santendiketons mit Hypobromit — obwohl auf 2 Methyle berechnet ungefähr 50% der theor. Menge Tetrabrommethan entstehen —, nur

¹⁾ Ber. 29, 386 (1896).

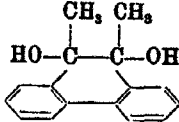

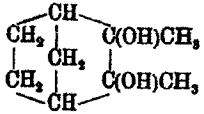
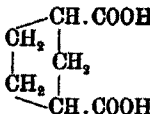
²⁾ Ber. 41, 386 (1908).

³⁾ Nach freundlicher Privatmitteilung von Herrn Prof. G. Komppa hat er bei der Oxydation von Santendiketon mit Hypobromit auch nur Spuren der trans-Säure erhalten, während andere Oxydationsmittel, wie Salpetersäure, Wasserstoffsuperoxyd und Chromsäure überhaupt keine charakteristischen Oxydationsprodukte lieferten.

⁴⁾ Ber. 31, 1954 (1898).

Spuren an Cyclopentan-1,3-dicarbonensäure. Da dagegen bei der Oxydation von Santenglykol die betreffende Säure in guter Ausbeute erhalten wird, sah ich mich veranlaßt, zu untersuchen, ob die Tetrabrom-methan-Spaltung allgemein auf ähnliche Dimethyl-glykole mit Erfolg angewendet werden kann. Zu diesem Zwecke wurden Tetramethyl-äthylen-glykol (Pinakol), Dimethyl-diäthyl-äthylen-glykol, Dimethyl-diphenyl-äthylen-glykol, Dimethyl-dioxy-dihydro-phenanthren, Santenglykol und Dimethyl-dioxy-camphan in dieser Richtung untersucht. In der Tab. 1 sind die Ergebnisse wiedergegeben.

Tabelle 1¹⁾

Glykol	Oxydationsprodukt	Ausbeute in %		Überschuß in %		Zeit in Stdn.	NaBrO-Gehalt in %
		CB ₄	Säure	NaBrO	NaOH		
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{OH}) \cdot \text{C}(\text{OH})\text{CH}_2 \end{array}$	CH ₃ ·COOH	82	69	23,2	50	20	8,6
$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \quad \text{C}_2\text{H}_5 \\ \quad \\ \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{OH}) \cdot \text{C}(\text{OH})\text{CH}_2 \end{array}$	C ₂ H ₅ ·COOH	77	53	52,5	50	20	12
$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{C}_6\text{H}_5 \\ \quad \\ \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{OH}) \cdot \text{C}(\text{OH})\text{CH}_2 \end{array}$	C ₆ H ₅ ·COOH	95	90	34,0	0	30	12
		77	31	8,5	0	20	12
		82	37	34,5	40	20	7
$\text{C}_6\text{H}_{14} \begin{array}{l} \diagup \text{C}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_3 \\ \diagdown \text{C}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_3 \end{array}$	$\text{C}_6\text{H}_{14} \begin{array}{l} \diagup \text{COOH} \\ \diagdown \text{COOH} \end{array}$	66	68	100	12	48	8,6

¹⁾ Vgl. J. Palmén, Inverkan af hypobromit på pinakoner. Ett bidrag till Santenets konstitution. Akademisk avhandling. Helsingfors 1914.

Aus den Versuchen geht hervor, daß die Atomgruppierung $\text{CH}_3 \cdot \overset{\cdot}{\text{C}}(\text{OH}) \cdot \overset{\cdot}{\text{C}}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_3$ von Natriumhypobromitlösung ohne Erwärmen unter Abspaltung von zwei Methylen als Tetrabrommethan zur Dicarbonsäuregruppe oxydiert wird.

Um die Hypobromitlösung hinreichend beständig zu halten, ist es zweckmäßig, einen Alkaliüberschuß zu verwenden, der jedoch nicht besonders groß zu sein braucht, da der Alkaligehalt während des Oxydationsverlaufes ständig ansteigt. Ohne ausreichenden Überschuß an Hypobromit hört die Reaktion vollkommen auf.

Gewiß hat die Oxydation mit Hypobromitlösung den Nachteil, daß die großen Salzmengen die Isolierung der Säuren in zufriedenstellender Ausbeute erschweren. Da jedoch die Methode für die Konstitutionsbestimmung von großer Bedeutung ist, wurden zahlreiche Versuche ausgeführt, um womöglich zu einem Modellversuch für die Oxydation dieser Körper mit Hypobromit zu gelangen.

Für diese spätere Versuchsserie wurden Pinakol, Santenglykol und Dimethyl-camphan-glykol verwandt.

Die Hypobromitlauge wurde titriert und an Hand von Blindversuchen festgestellt, in welchem Maße das Hypobromit durch Bromatbildung oder andere Zersetzungsreaktionen an Stärke einbüßt.

Die Ergebnisse sind in der Tab. 2 zusammengestellt.

Tabelle 2

Glykol	Oxydations- produkt	Ausbeute in %		Überschuß in %		NaBrO-Gehalt g per Liter		Zeit in Stdn.	
		CB ₄	Säure	NaBrO	NaOH	vorher	nach- her	Ge- samt	Schät- telz.
Pinakol	Essigsäure	82,6	89,0	20	25	98,7	14,6	120	48
Santen- glykol	Cyclopentan- 1,3-dicarbon- säure	78,6	45,6	30	25	98,7	0	120	24
Dimethyl- camphan- glykol	Campher- säure	87,3	68,2	65	25	98,7	35,4	120	48
Blind- versuch	—	—	—	—	25	98,7	79,7	120	—

Aus dieser Zusammenstellung geht hervor, daß die Tetrabrom-methan-Ausbeuten unter diesen Bedingungen recht zufriedenstellend sind. Sie erreichen zwar nicht ganz die für eine Abspaltung von zwei Methylen berechneten Mengen, doch immerhin 80—90 % der theoretischen Werte. Pinakol und Dimethyl-camphan-glykol geben eine gleiche Rohausbeute mit einem effektiven Überschuß von 20 bzw. 65 % Natriumhypobromit. Die Nebenreaktionen verbrauchen nur einen geringen Teil der Hypobromitlauge, wobei eine geringe Bildung von Bromat während der langen Reaktionszeit doch konstatiert werden konnte.

Beim Santenglykol macht die Ausbeute an Säure nur etwa 46 % aus, wobei man gleichzeitig feststellen kann, daß die Hypobromitlauge sehr schnell vollkommen aufgebraucht wird, ohne daß dies auf einer Bromatbildung beruht. Man kann diese Tatsache wohl so deuten, daß die Cyclopentan-dicarbon-säure sicherlich zuerst gebildet wird, da die Tetrabrom-methan-Menge bis auf fast 80 % kommt, daß aber die Säure wahrscheinlich angegriffen wird. (Auch wenn die in Frage stehende Säure in Wasser leichter löslich ist als Camphersäure, hätte doch eine größere Ausbeute erhalten werden müssen, da auch die Säure aus der eingedampften Mutterlauge durch Extraktion mit Äther gewonnen und berücksichtigt wurde. Es liegt also hier ein Fall vor, in dem die Oxydation mit Hypobromitlauge vorsichtig vorgenommen werden muß; das war auch vorauszusehen, da die Oxydation des Santendiketons einen abnormen Verlauf zeigte. Ein neuer Zusatz von Hypobromitlauge aus dem Blindversuch wurde auch beinahe vollständig verbraucht. Der Blindversuch wiederum zeigt, ein wie großer Teil der Hypobromitlauge während der Reaktionszeit in Bromat usw. übergeht, m. a. W. er gibt den Überschuß an, der unter allen Umständen vorhanden sein muß.

Fassen wir die Resultate dieser Versuchsserien zusammen, so finden wir, daß die Atomgruppierung $\text{CH}_3 \cdot \overset{|}{\text{C}}(\text{OH}) \cdot \overset{|}{\text{C}}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_3$ durch Einwirkung von Alkalihypobromit oxydiert wird, so daß

1. die Kohlenstoffbindung zwischen Methyl und den die Hydroxyle tragenden C-Atomen gesprengt wird,
2. die die Hydroxyle tragenden C-Atome zur Carboxylgruppe oxydiert werden,

3. beide Methylene in Form von Tetrabrom-methan abgespalten werden.

Die Reaktion verläuft vollkommen regelmäßig und eignet sich daher ausgezeichnet zur Strukturbestimmung. Sie ist mit Erfolg angewandt worden, um zu beweisen, daß Santen über Santenglykol zu Cyclopentan-1,3-dicarbonsäure abgebaut werden kann, und zwar entsteht durch Ringaufspaltung, wie die Theorie fordert, die cis-Form.

Die Fortsetzung dieser Arbeit wird klarstellen, ob andere Dimethyl-glykole sich ebenso regelmäßig verhalten. Insonderheit sollen ungesättigte Glykole in den Kreis der Untersuchung gezogen werden, um festzustellen, ob die zu erwartenden ungesättigten Säuren entstehen, oder ob und in welchem Maße Natriumhypobromit-Lauge die Doppelbindungen angreift.

1. Pinakol

10 g krystallwasserfreies Pinakol (Kahlbaum) wurden in 100 ccm Wasser gegeben; 1300 g kalte Hypobromitlauge, aus 150 g Brom und 115 g Natriumhydroxyd, wurde allmählich zugegeben, worauf die Mischung 20 Stunden mit einer Maschine geschüttelt wurde. Es wurden 44 g Tetrabrom-methan durch Filtrieren abgeschieden und die Lösung mit Natriumbisulfid behandelt, um den Überschuß an Hypobromit zu zerstören. Nach Ansäuern mit 25prozent. Phosphorsäure wurde das Reaktionsprodukt der Wasserdampfdestillation unterworfen. Nach Neutralisation des Destillates mit Soda wurden nach Eindampfen 16 g $\text{CH}_3\text{COONa} + 3\text{H}_2\text{O}$ erhalten; theor. 23,0 g.

0,1508 g Silbersalz: 0,0974 g Ag.

CH_3COOAg Ber. Ag 64,64 Gef. Ag 64,59

Wird die Hypobromitlösung so schnell zugesetzt, daß Selbsterwärmung auftritt, so wird das Hypobromit zerstört, weshalb dann hauptsächlich Bromoform abgeschieden wird.

2. Diäthyl-pinakol

10 g Diäthyl-pinakol (Kahlbaum) wurden in 100 ccm Wasser gegeben. Allmählich wurden 900 g Hypobromitlösung, aus 150 g Brom und 75 g Natrium-hydroxyd, zugesetzt, wonach 20 Stunden auf der Maschine geschüttelt wurde. Es konnten

35 g Tetrabrom-methan abfiltriert werden. Das Filtrat wurde mit Schwefelsäure sauer gemacht und der Wasserdampfdestillation unterworfen. Nach Neutralisation des Destillates mit Soda wurden 7 g $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COONa}$ erhalten; theor. 13,1 g.

0,180 g Silbersalz: 0,1069 g Ag.

$\text{C}_2\text{H}_5\text{COOAg}$ Ber. Ag 59,63 Gef. Ag 59,39

3. Diphenyl-pinakol

20 g Diphenyl-pinakol (Schmp. 120°), aus Acetophenon nach Angaben von Emmerling und Engler¹⁾ hergestellt, wurden mit 100 ccm Wasser gemischt. Dazu wurden 540 g Hypobromitlauge, aus 90 g Brom und 45 g Natriumhydroxyd, zugesetzt, wonach die Mischung 30 Stunden geschüttelt wurde. 26 g Tetra-brom-methan wurden abfiltriert und das Filtrat mit Natriumbisulfit behandelt. Nach Ansäuern mit Schwefelsäure fielen 8 g Benzoesäure vom Schmp. 121° aus; theor. 8,8 g.

0,182 g Subst.: 0,4585 g CO_2 , 0,0792 g H_2O .

$\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2$	Ber. C 68,82	H 4,96
	Gef. „ 68,71	„ 4,87

4. Dimethyl-dioxy-dihydro-phenanthren

8 g Dimethyl-dioxy-dihydro-phenanthren (Schmp. 164°), dargestellt nach Zincke und Tropp²⁾ aus Phenanthrenchinon, wurden mit 100 ccm Wasser gemischt. 312 g Hypobromitlauge aus 52 g Brom und 26 g Natriumhydroxyd wurde in größeren Portionen zugegeben und 20 Stunden auf der Schüttelmaschine in Bewegung gehalten. Vom Tetrabrom-methan (17 g) wurde abfiltriert, das Filtrat mit Natriumbisulfit behandelt und mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Nach Eindunsten auf ein Drittel des Volumens fielen beim Erkalten 2,5 g Diphenensäure vom Schmp. 226–227° aus. Ohne Extraktion der Mutterlauge wird keine größere Ausbeute erhalten; theor. 7,9 g.

0,1611 g Subst.: 0,4089 g CO_2 , 0,0581 g H_2O .

$\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_4$	Ber. C 69,40	H 4,16
	Gef. „ 69,22	„ 4,04

¹⁾ Ber. 4, 147 (1871); 6, 1005 (1873).

²⁾ Ann. Chem. 362, 248 (1908).

5. Santenglykol

10 g Santenglykol vom Schmp. 192—193° wurden in 100 ccm Wasser gegeben. Innerhalb 1½ Stunde wurden, anfangs in Portionen von 10 ccm, später in größeren, 1224 g Hypobromitlange aus 124 g Brom und 100 g Natriumhydroxyd zugesetzt, wonach 10 Stunden geschüttelt wurde. Nach Abfiltrieren von 35 g Tetrabrom-methan wurde das Filtrat nach Eindunsten 25 mal mit Äther extrahiert. Aus der Ätherlösung wurden 3 g einer Substanz erhalten, die nach Umkrystallisieren aus Wasser bei 120—121°, dem Schmelzpunkt der cis-Cyclopentan-1,3-dicarbonensäure, schmolz; theor. 8,1 g.

0,0876 g Subst. verbrauchten zur Neutralisation 0,0612 g KOH.

Ber. auf $C_5H_8(COOH)_2$ 0,0622 g KOH

0,1416 g Subst.: 0,2762 g CO_2 , 0,0821 g H_2O .

$C_7H_{10}O_4$	Ber. C 53,14	H 6,38
	Gef. „ 53,20	„ 6,49

6. Dimethyl-dioxy-camphan

Zu einer Mischung von 5 g Dimethyl-dioxy-camphan (Schmp. 132—133°, hergestellt aus Campherchinon und Methylmagnesium-jodid)¹⁾ und 200 ccm Wasser wurden 495 g Hypobromitlange (aus 75 g Brom und 42 g Natriumhydroxyd) gegeben und 24 Stunden geschüttelt. Danach wurde die Lösung auf etwa 100° erwärmt. Es hatten sich 11 g Tetrabrommethan gebildet, die abfiltriert wurden. Durch die Erwärmung war der größte Teil des Hypobromitüberschusses zerstört worden, weshalb nur eine unbedeutende Menge Natriumbisulfit erforderlich war. Das Filtrat wurde zur Trockne eingedampft und die Salzmasse nach Ansäuern mit verdünnter Salzsäure mit Äther extrahiert. Der Ätherrückstand, 3,2 g, wurde aus Wasser umkrystallisiert und schmolz bei 186—187°; Mischschmelzpunkt mit d-Camphersäure ebenso; theor. 5,1 g.

0,1526 g Subst.: 0,3368 g CO_2 , 0,1132 g H_2O .

$C_{10}H_{16}O_4$	Ber. C 59,96	H 8,06
	Gef. „ 60,06	„ 8,30

Um festzustellen, ob Bromoform quantitativ in Tetrabrommethan übergeführt wird, und welche Zeit hierzu erforderlich ist, wurde folgender Versuch gemacht:

¹⁾ Forster, Journ. chem. Soc., London 87, 241 (1905).

Zu 10 g Bromoform wurden 95 g einer aus 15 g Brom und 8 g Natriumhydroxyd bereiteten Natriumhypobromitlösung gesetzt. Nach 24stündigem Schütteln auf der Maschine konnten 12 g Tetrabrom-methan abfiltriert werden, das sofort bei 91 bis 93° schmolz. Theoretisch berechnen sich 13,1 g, was einer Ausbeute von 91% entspricht.

Da die oben angeführten Versuche unzweideutig gezeigt hatten, daß Hypobromit ditertiäre Glykole unter Abspaltung von zwei Methylen als Tetrabrom-methan zu Carbonsäuren oxydiert, daß aber die quantitative Isolierung der Säuren zu wünschen übrig ließ, wurden noch zahlreiche Versuche mit drei Glykolen ausgeführt, die Unlöslichkeit, Schwer- und Leichtlöslichkeit in Wasser repräsentierten. Hierbei wurde als notwendig befunden, durch Titration mit $n/10\text{-As}_2\text{O}_3$ -Lösung die Abnahme des Hypobromitgehaltes während des Versuchs zu verfolgen. Die Zunahme des Bromatgehaltes zeigt die Selbstzersetzung der Hypobromitlösung an. Zu diesem Zwecke wurde der Hypobromit- plus Bromatgehalt mit $n/10$ -Thiosulfatlösung titriert. Eine Blindprobe zeigte, wie diese Reaktion fortschreitet.

Die folgenden Versuche sind mit dem Ziele gemacht, die Ausbeuten zu verbessern. Der Überschuß an Hypobromit wurde dabei zweckmäßig durch Zusatz von 10% Wasserstoffsuperoxyd zerstört, um unnötig große Salzmengen zu vermeiden. Die von Tetrabrom-methan durch Filtration befreite Lösung wird unter Einleiten von Kohlensäure eingedampft.

7. Pinakol

9,8 g Pinakol (mit 6 Mol. Krystallwasser) wurde innerhalb einer Zeit von 5 Tagen etwa 48 Stunden lang mit 550 ccm Natriumhypobromit-Lauge, enthaltend 98,7 g NaBrO per Liter, geschüttelt. Nach 12 Stunden war der Hypobromitgehalt auf 14,6 g/Liter gesunken. Danach nahm er nur unbedeutend ab. 23,2 g Tetrabrom-methan wurden abfiltriert. Der Überschuß des Hypobromits wurde durch Zusatz von 10prozent. Wasserstoffsuperoxyd zerstört, wonach die Lösung unter Einleiten von Kohlendioxyd zur Trockne eingedunstet wurde. Die Essigsäure wurde durch Phosphorsäure in Freiheit gesetzt. Da freies Brom dabei entwickelt wurde, wurde Natriumthiosulfat

zugesetzt, wonach mit Wasserdampf destilliert wurde. Durch Titration wurden 4,62 g Essigsäure festgestellt; theor. 5,19 g.

8. Dimethyl-dioxy-camphan

5 g Dimethyl-dioxy-camphan wurden mit 450 ccm derselben Natriumhypobromitlösung behandelt. Nach 5 Tagen, von denen 2 Tage geschüttelt wurde, war der Hypobromitgehalt auf 35,4 g/Liter heruntergegangen. 14,61 g Tetrabrom-methan wurden abfiltriert. Der Hypobromitüberschuß wurde mit 10proz. Wasserstoffsperoxyd zerstört, wonach zur Trockne verdampft wurde. Die Salzmasse wurde mit Salzsäure übergossen und, nachdem diese und freigesetztes Brom abgedunstet waren, mit Äther extrahiert. Ausbeute 3,44 g Camphersäure; theor. ber. 5,06.

9. Santenglykol

5 g Santenglykol wurde mit 450 ccm derselben Natriumhypobromitlösung behandelt. Nach 3 Tagen, wovon 12 Stunden unter Schütteln, war das Hypobromit trotz eines 30prozent. Überschusses verbraucht. Aus einer Blindprobe wurde 75 ccm Lauge mit einem Gehalt von etwa 80 g NaBrO im Liter zugefügt. Nach weiteren 2 Tagen, zeitweise unter Schütteln, war der Hypobromitüberschuß nicht ganz verschwunden. 16,66 g Tetrabrom-methan wurden abfiltriert. Das Filtrat wurde wie im vorhergehenden Versuch behandelt. Ausbeute 2,31 g Cyclopentan-1,3-dicarbonensäure; theor. 5,06 g.

Die Blindprobe, die, ohne geschüttelt zu werden, bei gleicher Temperatur wie die drei Modellversuche aufbewahrt wurde, zeigte nach 5tägiger Aufbewahrung einen Gehalt von 79,7 g NaBrO im Liter.

Diese Kontrolle des Hypobromitgehaltes zeigt, daß die Oxydation beim Pinakol und Dimethyl-dioxy-camphan einen Endwert erreicht, wogegen Santenglykol, das mehr als die berechnete Menge Hypobromit verbraucht, weitergehend auf Kosten der Ausbeute oxydiert wird. Aus den Versuchen ging hervor, daß die Oxydationen mit Hypobromit am besten mit einer etwa 10proz. Natriumhypobromitlösung durchgeführt werden, die einen Überschuß von 25% Alkali enthält. Die Titration des Hypobromitgehaltes zeigt, wann die Oxydation zu Ende geführt ist.

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Marburg

**Die Molekülverbindungen
des Borfluorids mit dem Wasser, den Alkoholen
und den organischen Säuren¹⁾**

Von **Hans Meerwein und Wilhelm Pannwitz**

(Eingegangen am 18. August 1934)

Für Untersuchungen über die Verwendbarkeit des Borfluorids für kernsynthetische Reaktionen, über die in der nachfolgenden Abhandlung berichtet wird, war die Kenntnis der einfachen Borfluoridverbindungen, insbesondere derjenigen des Wassers, der Alkohole und der organischen Säuren erforderlich. Wir haben daher diese Untersuchung ausgeführt und berichten nachstehend über die erhaltenen Ergebnisse.

Wasser. Die ersten Untersuchungen über die Einwirkung des Borfluorids auf das Wasser und die dabei entstehenden Verbindungen liegen schon sehr weit zurück. Die ersten Angaben stammen bereits aus dem Jahre 1809 und rühren von Gay-Lussac und Thénard²⁾ her. Dieselben erhielten beim Sättigen von Wasser mit Borfluorid eine farblose, stark rauchende, der konz. Schwefelsäure ähnliche Flüssigkeit vom spez. Gew. 1,77, die beim Erwärmen einen Teil des Borfluorids wieder abgab. Der Rest des Borfluorids konnte auch durch Destillation nicht entfernt werden. Die erhaltene Flüssigkeit greift manche Metalle z. B. Zink stark an. Sie wurde daher als Fluorborsäure, später von anderer Seite auch als Borfluorosäure und Fluoroxyborsäure bezeichnet.

¹⁾ Eine vorläufige Mitteilung erschien bereits in den Ber. 66, 411 (1933); vgl. auch W. Pannwitz, Diss. Marburg 1933.

²⁾ Gilb. Ann. 32, 1 (1809).

Die Säure wurde später von Davy¹⁾ und besonders eingehend von Berzelius²⁾ untersucht, der fand, daß man bei der Destillation eine oberhalb 100° anscheinend unzersetzt übergående Fluorborsäure vom spez. Gew. $d_{18} = 1,584$ erhält. Die gleiche Säure entstand auch durch Auflösen von Borsäure in Flußsäure. Sie besitzt große Ähnlichkeit mit der konz. Schwefelsäure und greift organische Substanzen heftig an. Bei der Analyse wurde die Zusammensetzung zu $2BF_3, 5H_2O$ ermittelt.

Später hat dann Basarow³⁾ die Versuche von Berzelius nachgeprüft und festgestellt, daß die Fluorborsäure keine einheitliche chemische Verbindung ist, da sie sich bei der Destillation in verschiedene Fraktionen vom Sdp. 160—200° zerlegen läßt, die ein verschiedenes spezifisches Gewicht und verschiedene Zusammensetzung besitzen und daß die von Berzelius ermittelte Zusammensetzung nur einen Zufallswert darstellt.

Zu dem gleichen Resultate gelangte auch Gasselin⁴⁾, der bei der Einwirkung von Borfluorid auf Methylalkohol neben anderen Produkten die Fluorborsäure als eine farblose Flüssigkeit vom Sdp.₃₀ 92° und der Dichte $d_{12} = 1,574$ enthielt. Für die Zusammensetzung dieser Säure ermittelte er die Formel $BF_3O_3H_4$. Auf Grund dieser Zusammensetzung und der weiteren Eigenschaften dieser Säure schließt Gasselin, daß die bei der Hydratation des Borfluorids entstehende Fluorborsäure ein Gemisch von Flußsäure, Borsäure und Borfluorwasserstoffsäure sei⁵⁾.

Wie wir feststellten, gelingt es ohne Schwierigkeit ein Borfluorid-dihydrat von der Zusammensetzung $BF_3, 2H_2O$

¹⁾ Ann. chim. phys. 86, 200 (1813); Phil. Trans. 1812, 352.

²⁾ Pogg. Ann. 58, 503 (1848).

³⁾ Bull. Soc. chim. [2] 21, 290 (1873); Ber. 7, 1121 (1874).

⁴⁾ Ann. chim. phys. [3] 7, 5 (1874).

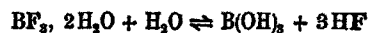
⁵⁾ Landolph, Ber. 12, 1583 (1879) beschreibt zwei Fluorborsäuren, die erste erhalten bei der Einwirkung von Borfluorid auf Anethol von der Zusammensetzung $H_4B_2O_6, 2HF$ und eine zweite, erhalten bei der Einwirkung von Borfluorid auf Amylen, von der Zusammensetzung $H_2F_4O_7, 3HF$. Die abenteuerliche Bildungsweise dieser Fluorborsäuren erübrigt ein näheres Eingehen auf diese Untersuchungen.

durch Einleiten von 1 Mol. Borfluorid in 2 Mol. Wasser zu erhalten, nur muß man einen Überschuß von Borfluorid vermeiden und bei der Isolierung der Verbindung die Destillation im Hochvakuum vornehmen. Das so erhaltene Borfluorid-dihydrat siedet vollständig unzersetzt unter 1,2 mm Druck bei 58,5—60° und bildet eine farblose, an der Luft nicht rauchende Flüssigkeit vom spez. Gew. $d_4^{20} = 1,623$. Beim Abkühlen erstarrt das Dihydrat zu farblosen Krystallen vom Erstarrungsp. 4,5—5°.

Bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck beginnt sich das Borfluorid-dihydrat bei etwa 140° unter Abgabe von Borfluorid zu zersetzen. Aus der zwischen 140—160° übergehenden Flüssigkeit scheiden sich während der Destillation Schuppen von Borsäure ab. Eine geringfügige Hydrolyse unter Entwicklung von Flußsäure tritt auch bei längerem Aufbewahren des Borfluorid-dihydrats bei Zimmertemperatur ein.

Das Borfluorid-dihydrat mischt sich mit Äther unter starker Wärmetönung, wahrscheinlich unter Bildung eines Oxoniumsalzes; in den sonstigen organischen Lösungsmitteln ist das Borfluorid-dihydrat unlöslich, auch in Anisol, wohl aber mischt es sich überraschenderweise mit Borfluorid-Anisol.

Durch Wasser wird das Borfluorid-dihydrat zu Borsäure und Flußsäure bzw. Borfluorwasserstoffsäure hydrolysiert:

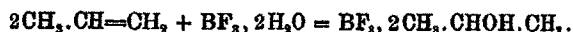


Bei Anwendung von wenig Wasser scheidet sich die Borsäure krystallinisch ab. Die Reaktion ist, wie schon oben angedeutet, umkehrbar, d. h. es bildet sich das Borfluorid-dihydrat auch beim Auflösen von Borsäure in konz. Flußsäure¹⁾. Aus dieser Lösung kann das Borfluorid-dihydrat durch Destillation im Hochvakuum gewonnen werden. Allerdings ist das so erhältliche Präparat nicht so rein, wie das nach der oben angegebenen Vorschrift dargestellte.

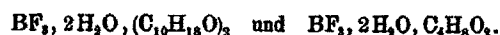
Das Borfluorid-dihydrat besitzt den Charakter einer starken Säure: Diazoessigester wird explosionsartig zersetzt,

¹⁾ Vgl. Abegg, Fox u. Hers, Ztschr. anorg. Chem. 35, 135 (1903).

Metalle, Metalloxyde und Metallcarbonate lösen sich im Borfluorid-dihydrat wie in einer echten Säure. An Propylen addiert sich das Borfluorid-dihydrat unter Bildung der Borfluoridverbindung des Isopropylalkohols:



Versuche zur Darstellung der Alkalisalze des Borfluorid-dihydrats durch Neutralisation der ätherischen Lösung mit Alkalialkoholaten führten bisher nicht zu eindeutigen Ergebnissen. Auch bei der Einwirkung von Pyridin entsteht kein einheitliches Produkt. Dagegen liefert das Borfluorid-dihydrat mit den sauerstoffhaltigen Basen Cineol und Dioxan sehr charakteristische und ausgezeichnet krystallisierende Oxoniumsalze¹⁾. Vor allen Dingen ist das sehr stabile Dioxansalz geeignet zur Charakterisierung und zum Nachweis des Borfluorid-dihydrats auch bei Gegenwart anderer Verbindungen. Die Zusammensetzung der beiden Salze ist die folgende:



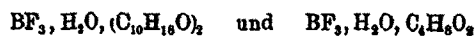
Es kommen also auf 1 Mol. Borfluorid-dihydrat 2 Mol. Cineol bzw. 1 Mol. Dioxan. Es scheint demnach, daß das Borfluorid-dihydrat in diesen Salzen als zweibasische Säure fungiert.

Beim Einleiten von Borfluorid in das Borfluorid-dihydrat wird noch ein weiteres Mol. Borfluorid aufgenommen unter Bildung des Borfluorid-monohydrats $\text{BF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Im Gegensatz zu der stark exotherm verlaufenden Bildung des Dihydrats tritt bei der Bildung des Monohydrats aus dem Dihydrat nur eine schwache Wärmetönung auf. Das Borfluorid-monohydrat bildet eine farblose, ölige Flüssigkeit vom spez. Gew. $d_4^{15} = 1,777$. Es besitzt schon bei Zimmertemperatur einen erheblichen Borfluoriddruck und raucht daher stark an der Luft. Beim Abkühlen erstarrt es zu rhombischen Blättchen vom Erstarrungsp. $5,4-6^\circ$. Beim Erwärmen verliert es 1 Mol. Borfluorid unter Bildung des Borfluorid-dihydrats. Allerdings tritt hierbei eine teilweise Hydrolyse ein, so daß das ent-

¹⁾ Die charakteristische Fähigkeit der Metall- und Nichtmetallhaloidhydrate zur Bildung von Oxoniumsalzen ist bereits früher betont worden [vgl. Ann. Chem. 455, 236 (1927); Ztschr. anorg. u. allgem. Chem. 208, 321 (1932)].

stehende Dihydrat nicht so rein ist, wie das direkt durch Einwirkung von Borfluorid auf 2 Mol. Wasser erhaltene Produkt.

Das Borfluorid-monohydrat stellt ebenso wie das Dihydrat eine starke Säure dar, in der sich z. B. Cellulose schon in der Kälte glatt auflöst. Auch von dem Monohydrat konnte ein Cineol- und ein Dioxan-salz von der Zusammensetzung



erhalten werden. Alkalisalze des Borfluorid-monohydrats von der Zusammensetzung BF_3, NaOH und BF_3, KOH erhielten wir durch Schütteln von Natrium- bzw. Kaliumhydroxyd mit einer ätherischen Lösung von Borfluorid-ätherat.

Alkohole. Die Einwirkung von Borfluorid auf Alkohole ist gleichfalls bereits von verschiedenen Seiten untersucht worden¹⁾. Der erste, der zu greifbaren Resultaten gelangte, war Gasselin²⁾, der feststellte, daß beim Einleiten von Borfluorid in Methyl- und Äthylalkohol in der Kälte genau 1 Mol. Borfluorid von 1 Mol. Alkohol absorbiert wird. Die Destillation der so erhaltenen Produkte lieferte ein Gemisch von Difluorborsäureester, BF_2OR , Borfluorid-ätherat und Fluoroxyborsäure.

Später haben sich Bowlus und Nieuwland³⁾ mit der Einwirkung von Borfluorid auf Alkohole beschäftigt und aus den Gefrierpunktskurven des Systems $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}-\text{BF}_3$ auf die Existenz einer Verbindung $\text{BF}_3, 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ geschlossen. Die Isolierung einer Verbindung im reinen Zustande gelang ihnen jedoch nicht; weiterhin stellten sie fest, daß sich beim Einleiten von Borfluorid in höher molekulare aliphatische Alkohole ölige Kohlenwasserstoffe neben einer schweren, stark rauchenden Flüssigkeit bilden⁴⁾.

Wie wir fanden, bildet das Borfluorid mit den Alkoholen, ebenso wie mit dem Wasser, zwei Reihen von Verbindungen von der allgemeinen Zusammensetzung



¹⁾ Gay-Lussac u. Thénard, *Recherches phys. chim.* 2, 39 (1811); Kuhlmann, *Ann. Chem.* 33, 205 (1840).

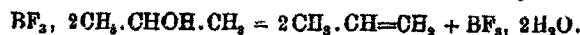
²⁾ *Ann. chim.* (7) 3, 35 (1894).

³⁾ *Journ. Amer. chem. Soc.* 53, 3825 (1931).

⁴⁾ Vgl. Hintou u. Nieuwland, *Journ. Amer. Chem. Soc.* 54, 2018 (1932).

Die Borfluoridverbindungen von der Zusammensetzung $\text{BF}_3, 2\text{ROH}$, welche beim Einleiten von Borfluorid in Alkohole im Molverhältnis 1:2 entstehen, bilden farblose, an der Luft nicht rauchende Flüssigkeiten, welche dem Borfluorid-dihydrat in vieler Beziehung ähnlich sind und sich, soweit es sich um die Verbindungen der einfacheren primären aliphatischen Alkohole handelt, im Vakuum ohne jede Zersetzung destillieren lassen.

Die Borfluoridverbindungen der sekundären Alkohole zerfallen bei dem Versuch der Destillation in Olefine bzw. deren Polymerisationsprodukte und Borfluorid-dihydrat, z.B.:



Im gleichen Sinne zerfallen auch die Borfluoridverbindungen der primären Alkohole beim Erhitzen unter gewöhnlichem Druck; ganz langsam tritt diese Zersetzung auch schon bei Zimmertemperatur ein.

Benzylalkohol liefert in geeigneter Verdünnung, mit Borfluorid behandelt, eine sehr unbeständige Borfluoridverbindung: $\text{BF}_3, 2\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}_2\text{OH}$, welche sich nach kurzer Zeit unter Bildung von Borfluoridhydrat und einem hochmolekularen Kohlenwasserstoff $(\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH})_x$ zersetzt¹⁾.

Die physikalischen Eigenschaften der von uns dargestellten Borfluorid-dialkoholate sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Verbindung	Sdp.	d_4^{20}	$n_{\text{D}_0}^{20}$ (t°)
$\text{BF}_3, 2\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{OH}$. . .	58—59° (4 mm)	1,3115	1,30702 (18°)
$\text{BF}_3, 2\text{C}_3\text{H}_7\cdot\text{OH}$. . .	60° (4 mm)	1,1638	1,33444 (19,7°)
$\text{BF}_3, 2\text{n-C}_3\text{H}_7\cdot\text{OH}$. . .	56° (2 mm)	1,1059	1,36150 (20°)
$\text{BF}_3, 2\text{n-C}_4\text{H}_9\cdot\text{OH}$. . .	69—70° (3 mm)	1,0442	1,37317 (20,2°)
$\text{BF}_3, 2\text{CH}_2\text{ClCH}_2\cdot\text{OH}$. .	59° (2,5 mm)	1,4009	1,40841 (17°)
$\text{BF}_3, 2\text{CCl}_2\text{CH}_2\cdot\text{OH}$. .	Schmp. 40—42°	zersetzt sich bei Destillat.	

Bemerkenswert ist die geringe Stabilität der Borfluoridverbindung des Trichloräthylalkohols, die schon beim Erwärmen im Vakuum auf 40—45° unter quantitativer Abspaltung von Borfluorid zerfällt. Um einen tieferen Einblick in die Stabilitätsverhältnisse der verschiedenen Borfluorid-dialkoholate zu

¹⁾ Vgl. Cannizzaro, Ann. Chem. 92, 114 (1854).

gewinnen, haben wir ihre Molekulargewichte bei annähernd gleichen Konzentrationen (2–3 Prozent. Lösungen) in Nitrobenzol als Lösungsmittel bestimmt. Die folgende Tabelle enthält die Ergebnisse dieser Versuche.

Verbindung	Mol.-Gew. gef.	Mol.-Gew. ber.	Dissoz.-Grad. in %
$\text{BF}_3 \cdot 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. . .	159 160	160	
$\text{BF}_3 \cdot 2n\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH}$. . .	218 217	216	
$\text{BF}_3 \cdot 2\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{OH}$. .	170 179	229	98,6 32,8
$\text{BF}_3 \cdot 2\text{CCl}_3\text{CH}_2\text{OH}$. .	178 186	366	77,1 73,8

Wie man sieht, sind die Borfluoridverbindungen des Äthyl- und n-Butylalkohols in Nitrobenzollösung nicht dissoziiert, während die Borfluoridverbindung des β -Chloräthylalkohols und in noch höherem Grade diejenige des Trichloräthylalkohols in die Komponenten zerfallen sind. Bei der Berechnung des in der dritten Spalte angegebenen Dissoziationsgrades ist angenommen, daß die Borfluoridverbindungen in 1 Mol. Borfluorid und 2 Mol. Alkohol zerfallen. Die Assoziation der Alkohole und eine eventuelle elektrolytische Dissoziation der Borfluorid-dialkoholate ist hierbei nicht berücksichtigt.

Es nimmt also die Beständigkeit der Borfluoridverbindungen mit zunehmender Azidität der Alkohole ab. In Übereinstimmung damit zerfällt die Borfluoridverbindung des Phenols, $\text{BF}_3 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$, wie bereits Gassel¹⁾ festgestellt hat, beim Erwärmen quantitativ in ihre Komponenten.

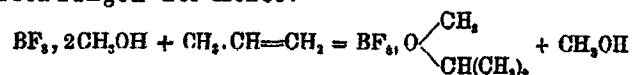
Das Glykol²⁾, das als Typus eines zweiwertigen Alkohols gewählt wurde, verbindet sich mit Borfluorid im molekularen Verhältnis 1:1, d. h. es kommt auch bei dieser Verbindung, wie bei den Borfluorid-dialkoholaten, auf zwei alkoholische Hydroxylgruppen 1 Mol. Borfluorid. Die Verbindung $\text{BF}_3 \cdot \text{CH}_2\text{OH} \cdot \text{CH}_2\text{OH}$,

¹⁾ Ann. chim. (7) 3, 67 (1894).

²⁾ Gassel¹⁾ (a. a. O., S. 65) hat vergeblich versucht, eine Borfluoridverbindung des Glykols zu erhalten.

bildet farblose Krystalle, die bei 42—44° schmelzen. Kurz oberhalb des Schmelzpunktes tritt unter Abgabe von Borfluorid und gleichzeitiger Verharzung Zersetzung ein.

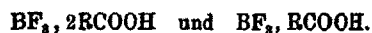
Die Borfluorid-dialkolate gleichen in ihren Eigenschaften dem Borfluorid-dihydrat. Wie dieses stellen sie stark saure Flüssigkeiten dar¹⁾, welche Diazoessigester explosionsartig zersetzen, sowie Carbonate und Metalloxyde auflösen. Charakteristische Salze konnten bisher nicht gewonnen werden. An Olefine addieren sie sich unter Bildung von Borfluoridverbindungen der Äther:



Hierbei reagiert anscheinend nur eines der beiden Alkoholmoleküle.

In der Kälte nehmen die Borfluorid-dialkolate noch ein weiteres Mol. Borfluorid auf unter Bildung der Borfluoridmonoalkolate von der allgemeinen Formel: BF_3, ROH . Diese sind nicht unzersetzt destillierbar, rauchen stark an der Luft und zerfallen schon bei gewöhnlicher Temperatur nach kurzer Zeit in der von Gasselin²⁾ angegebenen Weise in Olefine, Fluorborsäureester und Borfluoridhydrat. Alkalisalze des Borfluoridmethylats von der Formel $\text{BF}_2, \text{CH}_3\text{ONa}$ bzw. $\text{BF}_2, \text{CH}_3\text{OK}$ konnten durch Einwirkung von festem Natrium- bzw. Kaliummethylat auf eine ätherische Lösung von Borfluoridätherat erhalten werden.

Organische Säuren. Die organischen Säuren geben mit Borfluorid, ebenso wie das Wasser und die Alkohole, zwei Verbindungsreihen von der allgemeinen Zusammensetzung



Die Borfluoridverbindungen der einfachen Paraffin- und Olefin-carbonsäuren von der Zusammensetzung $\text{BF}_3, 2\text{RCOOH}$ bilden farblose, an der Luft ganz schwach rauchende, ölige Flüssigkeiten, welche sich im Vakuum unzersetzt destillieren lassen. Beim Erhitzen unter gewöhnlichem Druck zerfallen sie unter Abgabe von Borfluorid. Die physikalischen Eigen-

¹⁾ Vgl. Nieuwland, Vogt u. Foohey, Amer. Chem. Soc. 52, 1019 (1930); Bowlus u. Nieuwland, ebenda 53, 3836 (1931).

²⁾ A. a. O.

schaften der von uns dargestellten Borfluoridverbindungen dieser Art sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Verbindung	Sdp.	d_4^{20}	$n_{D_0}^{20}$ (t°)
$\text{BF}_3, 2\text{HCOOH}$. . .	43—44° (11 mm)	1,5145	1,35720 (21,1°)
$\text{BF}_3, 2\text{CH}_3\text{COOH}$. . .	53—54° (10 mm)	1,3421	1,36915 (21,1°)
$\text{BF}_3, 2\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$. . .	60—60,5° (12 mm)	1,2283	1,38070 (21,6°)
$\text{BF}_3, 2n\text{-C}_8\text{H}_7\text{COOH}$. . .	64° (11 mm)	1,1506	1,38840 (21,8°)
$\text{BF}_3, 2\text{C}_6\text{H}_5\text{CH:OHCOOH}$	81—82° (12,5 mm)	unter teilw. Zersetzung	

Die Borfluoridameisensäure zerfällt ganz langsam schon bei gewöhnlicher Temperatur, rasch bei 75° in Kohlenoxyd und Borfluorid-dihydrat:



Polare oder leicht polarisierbare Gruppen setzen, wenn sie sich in Nachbarschaft zur Carboxylgruppe befinden, die Stabilität der Borfluoridverbindungen herab. So spaltet die Borfluoridverbindung der Crotonsäure schon bei der Destillation im Vakuum einen Teil des Borfluorids ab. Die Borfluorid-benzoesäure verliert das gesamte Borfluorid beim Erhitzen im Vakuum auf 70—75°. Besonders deutlich zeigt sich dieser Einfluß der polaren Gruppen bei den chlorierten Essigsäuren. Die Borfluoridverbindung der Monochloressigsäure verliert schon beim Erhitzen im Vakuum auf 80° das gesamte Borfluorid wieder; die Dichloressigsäure nimmt nur unterhalb -15° Borfluorid auf, das schon bei Zimmertemperatur vollständig wieder entweicht. Die Trichloressigsäure endlich vermag sich auch bei tiefen Temperaturen nicht mit Borfluorid zu vereinigen¹⁾.

Die aus den gleichen Gründen wenig stabilen Borfluoridverbindungen der Oxalsäure, Bernsteinsäure und Maleinsäure konnten wir nur in der Weise gewinnen, daß wir die Säuren in Borfluorid-ätherat lösten bzw. suspendierten und nunmehr Borfluorid einleiteten. Unter diesen Bedingungen wird von allen drei Säuren unter schwacher Wärmeentwicklung Borfluorid im molekularen Verhältnis 1:1 aufgenommen. Die erhaltenen Molekülverbindungen lassen sich aus Borfluorid-ätherat, eventuell unter Zusatz von Borfluorid, umkrystalli-

¹⁾ Bowlas u. Nieuwland, a. a. O. geben an, daß sowohl die Mono- wie die Trichloressigsäure keine Verbindungen mit Borfluorid geben.

sieren. Beim Schmelzpunkt zersetzen sich alle drei Verbindungen unter Abgabe von Borfluorid. Ganz besonders leicht zerfallen die Borfluoridverbindungen der Oxalsäure und Maleinsäure, diejenige der Bernsteinsäure ist etwas beständiger.

Auch bei den Borfluoridverbindungen der Alkohole haben wir, wie bereits erwähnt, die Beobachtung gemacht, daß die Stabilität der Komplexe durch eine zur OH-Gruppe benachbarte polare oder leicht polarisierbare Gruppe (CCl- , CCl_3 -, C_6H_5 -Gruppe) abnimmt.

Diese Erscheinung, die nicht etwa auf die Borfluoridverbindungen beschränkt ist, sondern für alle Molekülverbindungen gilt, dürfte damit zusammenhängen, daß eine bereits stark polarisierte Gruppe (im vorliegenden Falle die OH-Gruppe) weniger leicht polarisierbar ist, als eine nicht oder nur schwach polarisierte¹⁾, und daß die Stabilität der Molekülverbindungen in erster Linie von der Größe der Polarisierbarkeit der sich aneinanderlagernden Moleküle bzw. der in Frage kommenden Atomgruppen abhängt.

Beim Einleiten von Borfluorid in die oben beschriebenen Borfluoridverbindungen der Zusammensetzung $\text{BF}_3 \cdot 2\text{RCOOH}$ wird bei den einfachen Paraffin- und Olefin-carbonsäuren noch ein weiteres Mol. Borfluorid aufgenommen unter Bildung von Verbindungen der allgemeinen Zusammensetzung $\text{BF}_3 \cdot \text{RCOOH}$. Diese sind im Gegensatz zu den oben beschriebenen Verbindungen, abgesehen von der Ameisensäureverbindung, bei Zimmertemperatur fest, wie aus folgender Zusammenstellung ersichtlich ist.

Verbindung	Schmp.	Krystallform
$\text{BF}_3 \cdot \text{HCOOH}^*)$	- 20—21°	lange Nadeln
$\text{BF}_3 \cdot \text{CH}_2\text{COOH}$	23—24°	rhombische Krystalle
$\text{BF}_3 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$	28—29°	feine Nadeln
$\text{BF}_3 \cdot n\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{COOH}$	29—30°	Nadeln
$\text{BF}_3 \cdot \text{CH}_3\text{CH:CHCOOH}^*)$	35—36°	lancettförmige Blättchen

^{*)} zersetzt sich beim Aufbewahren

Die Borfluoridverbindungen der Zusammensetzung $\text{BF}_3 \cdot \text{RCOOH}$ sind nicht unzersetzt destillierbar. Sie spalten viel-

¹⁾ Vgl. W. Hückel, Theorien der organischen Chemie II, S. 27, Anm. 1.

mehr beim Erwärmen bzw. bei der Destillation 1 Mol. Borfluorid ab, unter Übergang in die Verbindungen von der Zusammensetzung $\text{BF}_3 \cdot 2\text{RCOOH}$.

Auf die große Acidität der Borfluoridverbindungen der organischen Säuren ist bereits früher hingewiesen worden¹⁾. Die Darstellung von charakteristischen Salzen gelang jedoch bisher in keinem Fall.

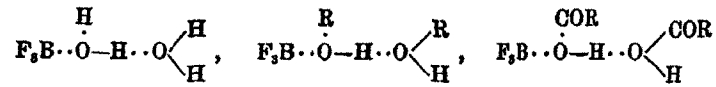
Durch die vorstehenden Untersuchungen hat sich also ergeben, daß in den stabilen, unzersetzt destillierenden Borfluoridverbindungen des Wassers, der Alkohole und der Carbonsäuren stets auf 1 Mol. Borfluorid 2 Mol. der betreffenden Verbindung kommen. Da das Bor in allen bisher bekannten Verbindungen koordinativ vierwertig auftritt, führt diese Beobachtung zu dem bemerkenswerten Resultat, daß die eine Koordinationsstelle des Bors durch das Doppelmolekül des Wassers, der Alkohole und der Carbonsäuren besetzt sein muß. Dieses Ergebnis steht zweifellos mit der bekannten Assoziationsneigung dieser drei Verbindungsklassen in Zusammenhang. Die nicht oder nur schwach assoziierenden, hydroxylfreien sauerstoffhaltigen Verbindungen, wie die Äther, die Ketone und Säureester, geben dementsprechend mit Borfluorid im allgemeinen stabile Verbindungen im molekularen Verhältnis 1:1²⁾.

Die größere Stabilität des Borfluorid-dihydrats und der Borfluorid-dialkoholate gegenüber dem Borfluorid-monohydrat und den Borfluorid-monalkoholaten scheint darauf hinzudeuten, daß das Wasser und die Alkohole im dimolekularen Zustande eine geringere Reaktionsfähigkeit besitzen, als in Form der einfachen Moleküle.

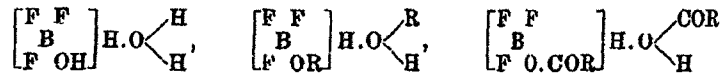
Unter Berücksichtigung der Erfahrungen über den Assoziationsvorgang bei Dipolmolekülen wird man die Borfluoridverbindungen des Wassers, der Alkohole und der organischen Säuren im Molverhältnis 2:1 folgendermaßen zu formulieren haben:

¹⁾ Ann. Chem. 455, 250 (1927); Sitzungsber. Naturw. Marburg 64, 129 (1929).

²⁾ Vgl. auch Nieuwland, Journ. Amer. Chem. Soc. 54, 2017 (1932); Sugden, Journ. Chem. Soc., London 1932, 1492, 1497.



Angesichts der großen Acidität der in Frage stehenden Borfluoridverbindungen und ihrer namentlich beim Borfluoridhydrat zutage tretenden Neigung zur Bildung von Oxoniumsalzen, könnte man daran denken, die Verbindungen im Molverhältnis 2:1 als Oxoniumsalze der Verbindungsreihe 1:1 zu betrachten und demgemäß folgende Formulierungen ins Auge fassen:



Diese Formeln unterscheiden sich, wie man sieht, nicht sehr von den vorhergehenden. Trotzdem wird man diese Formeln ablehnen müssen, da bei der Destillierbarkeit dieser Verbindungen eine heteropolare Formulierung derselben wenig wahrscheinlich ist.

Die stark saure Natur der Borfluoridhydrate, der Borfluoridalkoholate und der Borfluoridverbindungen der organischen Säuren weist auf eine starke Deformation der OH-Bindungen in diesen Molekülverbindungen hin. Diese Deformation bewirkt, wie schon weiter oben hervorgehoben, eine Herabsetzung der Polarisierbarkeit der Moleküle, die in der Molekularrefraktion der Verbindungen, die ein Maß für ihre Polarisierbarkeit darstellt, zum Ausdruck kommen muß.

Wir haben daher von einer Reihe der vorstehend beschriebenen sowie von bereits bekannten Borfluoridverbindungen, soweit sie flüssig sind und sich unzersetzt destillieren lassen, die Molekularrefraktionen bestimmt. Um die Molekularrefraktionen der untersuchten Borfluoridverbindungen miteinander vergleichen zu können, haben wir von den gefundenen MR-Werten den Wert für die Molekularrefraktion des Borfluorids in Abzug gebracht, der kürzlich von Klemm¹⁾ experimentell zu 6,0 bestimmt worden ist. Die so erhaltenen Werte für die Molekularrefraktion der angelagerten Komponente haben wir mit den normalen, aus den Atomrefraktionen berechneten Werten verglichen.

¹⁾ Ztschr. anorg. u. allgem. Chem. 213, 115 (1933).

Die so gewonnenen, in der letzten Spalte der nachfolgenden Tabelle aufgeführten Differenzwerte können als Maß für die Polarisierbarkeit (und damit zugleich auch für die bereits vorhandene Deformation) der angelagerten Komponente angesehen werden, wenn man annimmt, daß die Molekularrefraktion des Borfluorids in den verschiedenen Verbindungsklassen annähernd konstant ist. Natürlich handelt es sich bei diesen Zahlen nur um relative, nicht um absolute Werte, da die Molekularrefraktion des zweifellos gleichfalls stark deformierten Borfluoridmoleküls¹⁾ nicht bekannt und auch nicht abzuschätzen ist.

Verbindung	MR _{B₂}	MR _{B₂} der angelagerten Komponente		Diff.
		gef.	ber.	
BF ₃ , 2HCOOH . . .	23,15	17,15	16,71	+0,44
BF ₃ , 2CH ₃ COOH . .	31,62	25,62	25,94	-0,32
BF ₃ , 2C ₂ H ₅ COOH . .	40,83	34,83	35,18	-0,35
BF ₃ , 2C ₂ H ₅ COOH . .	50,14	44,14	44,41	-0,27
BF ₃ , 2H ₂ O	12,51	6,52	7,45	-0,93
BF ₃ , 2CH ₃ OH	19,22	13,22	16,69	-3,47
BF ₃ , 2C ₂ H ₅ OH	28,17	22,17	25,92	-3,75
BF ₃ , 2n-C ₄ H ₉ OH . . .	37,65	31,65	35,16	-3,51
BF ₃ , 2n-C ₄ H ₉ OH . . .	47,11	41,11	44,39	-3,28
BF ₃ , 2O(CH ₂) ₂	17,60	11,60	13,08	-1,48
BF ₃ , 2O(C ₂ H ₅) ₂	26,63	20,63	22,81	-1,68
BF ₃ , 2n-O(C ₂ H ₅) ₂ . . .	36,16	30,16	31,55	-1,39
BF ₃ , 2N(C ₂ H ₅) ₃	36,34	30,34	33,84	-3,5

Wie man sieht, sind die Differenzen zwischen der gefundenen und berechneten Molekularrefraktion der angelagerten Komponente, abgesehen von dem Wert für die Borfluoridameisensäure sämtlich negativ, d. h. die Polarisierbarkeit der angelagerten Komponente ist, wie dies ja auch zu erwarten ist²⁾, durch die Komplexbildung herabgesetzt. Im übrigen ersieht man aus obiger Tabelle, daß innerhalb einer Gruppe von Verbindungen z. B. der Borfluoridverbindungen der organischen Säuren, der Alkohole und der Äther, die Depression der Molekularrefraktion einen ziemlich konstanten Wert be-

¹⁾ Vgl. Ulich u. Nespital, Ztschr. angew. Chem. 1931, 750; Ph. Ch. Abt. B. 16, 158 (1932).

²⁾ Vgl. K. Fajans, Naturwiss. 11, 165 (1923).

sitzt, daß aber in dieser Hinsicht zwischen den einzelnen Verbindungsklassen sehr große Differenzen bestehen. Man könnte versucht sein, aus der Größe der Deformation, wie sie in der Größe der Depression der Molekularrefraktion zum Ausdruck kommt, Rückschlüsse auf die Stabilität der Borfluoridverbindungen zu ziehen. Doch scheint uns das bisherige Beobachtungsmaterial für so weitgehende Schlüsse noch nicht ausreichend zu sein. Soviel scheint aber aus den vorliegenden Untersuchungen hervorzugehen, daß die Bestimmung der Molekularrefraktion von Molekülverbindungen geeignet ist, einen weiteren Einblick in die Veränderungen zu vermitteln, die die Verbindungen bei der Komplexbildung erleiden. Wir beabsichtigen daher, die Untersuchung der Molekularrefraktion von Molekülverbindungen weiter zu verfolgen.

Beschreibung der Versuche

Allgemeine Bemerkungen

Darstellung des Borfluorids. Das Borfluorid wurde im wesentlichen nach den Angaben von Krause und Nitsche¹⁾ dargestellt. Ein Ansatz von 78 g Bortrioxyd, 450 g Kaliumborfluorid und 1,2 Liter konz. Schwefelsäure liefert 275—295 g Borfluorid. Sämtliche Teile der Apparatur sind durch Normalschliffe miteinander verbunden. Auch bei der Destillation der Borfluoridverbindungen wurden nur Apparaturen mit Glasschliffen verwendet.

Analysenmethode. Die Analyse der Borfluoridverbindungen bereitete uns anfangs erhebliche Schwierigkeiten, die aber überwunden werden konnten. Das Fluor wurde nach den Starckschen Angaben als Bleichlorfluorid bestimmt. Da kürzlich I. Fischer und H. Peisker²⁾ eine eingehend systematische Untersuchung über diese ausgezeichnete Methode veröffentlicht haben, brauchen wir nicht näher auf diese einzugehen.

Die Borbestimmung erfolgte in Anlehnung an eine von Wherry und Chapin³⁾ gegebene Vorschrift durch Destil-

¹⁾ Ber. 54, 2786 (1921).

²⁾ Ztschr. anal. 95, 225 (1933).

³⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 30, 1691 (1908).

lation im Methylalkoholdampf. Das nach dem Ausfällen des Fluors als Bleichlorfluorid erhaltene Filtrat wird bis auf 20 bis 30 ccm abdestilliert. Das Destillat wird gegen p-Nitrophenol oder Methylrot genau neutralisiert und die übergegangene Borsäure in bekannter Weise nach Zusatz von Glycerin mit n/10-Natronlauge gegen Phenolphthalein titriert (Borsäuremenge I). Der Rückstand wird mit 20 g Chlorcalcium versetzt und die Borsäure mit Methylalkoholdampf als Ester übergetrieben. Zum vollständigen Übertreiben der Borsäure sind etwa 300—400 ccm Methylalkohol erforderlich. Das Destillat wird mit n/1-Kalilauge alkalisch gemacht und der Alkohol abdestilliert. Der Rückstand wird mit n/1-Salzsäure gegen p-Nitrophenol oder Methylrot neutralisiert, die Kohlensäure durch Erwärmen der Lösung im Vakuum entfernt und die Borsäure nach Zusatz von Glycerin titriert (Borsäuremenge II). Aus der gefundenen Borsäuremenge I und II wird der Bor-gehalt berechnet.

Bei der Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung von Borfluoridverbindungen verwendet Schiemann¹⁾ eine Mischung von Bleichromat und Kupferoxyd zur Füllung des Rohres. Wir fanden es, um ein Zusammenschmelzen zu verhindern, für zweckmäßiger, die beiden Substanzen zu trennen, und das erste Drittel des Rohres mit Kupferoxyd die letzten zwei Drittel mit Bleichromat zu füllen. Der aus dem Ofen herausragende Teil des Rohres wird mit feinem Bleichromat gefüllt. Die Substanz wird mit einer Mischung von pulverisiertem Kupferoxyd und Bleichromat vermischt. Unter diesen Bedingungen gelangt, wie wir uns überzeugten, keine Borsäure und Flußsäure in die Absorptionsapparate.

Molekülverbindungen des Borfluorids mit Wasser

Borfluorid-dihydrat, $\text{BF}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Das Borfluorid-dihydrat kann entweder durch Einleiten von 1 Mol. Borfluorid in 2 Mol. Wasser oder einfacher so erhalten werden, daß man das Wasser mit Borfluorid annähernd sättigt und die dem überschüssigen Borfluorid entsprechende Menge Wasser hinzufügt.

¹⁾ Ber. 62, 3048 (1929).

In 24 g destilliertes Wasser wird unter guter Kühlung Borfluorid eingeleitet bis Borfluorid unabsorbiert aus dem Reaktionsgefäß entweicht. Die Absorption erfolgt unter Schlierenbildung und starker Wärmeentwicklung. Aufgenommen werden 76,5 g Borfluorid, während sich für das Molverhältnis 1:2 45,3 g berechnen. Zu dem so erhaltenen Reaktionsgemisch fügt man unter guter Kühlung 16,5 g eiskaltes Wasser, entsprechend den mehr eingeleiteten 31,2 g Borfluorid, hinzu. Ein geringer Überschuß von Wasser schadet nichts, da in diesem Falle bei der nachfolgenden Destillation zunächst das überschüssige Wasser abdestilliert. Hingegen tritt bei einem Überschuß an Borfluorid bei der Destillation stets eine Zersetzung ein. Das Borfluorid-dihydrat wird dann der Destillation im Hochvakuum unterworfen. Unter 1,2 mm Druck gehen bei 58,5—60° konstant 112 g Borfluorid-dihydrat über, was einer Ausbeute von 96% entspricht. Das Borfluorid-dihydrat bildet farblose Blättchen vom Schmp. 4,6—5°.

$$d_4^{20} = 1,623; n_{D_20}^{20} = 1,81498; \text{daraus } MR_{H_2O} = 12,51.$$

0,2013 g Subst.: 1,521 g PbClF. — 0,2467 g Subst.: 28,08 ccm NaOH.

BO ₂ H ₂ F ₂	Ber. F 54,88	B 10,18
	Gef. „ 54,99	„ 10,1

Das Borfluorid-dihydrat ist mischbar mit Äther und mit Borfluorid-anisol. In allen übrigen organischen Lösungsmitteln, auch in Anisol, ist es unlöslich. Beim Erhitzen unter normalem Druck tritt bei etwa 140° Zersetzung ein unter Abspaltung von Borfluorid und Flußsäure; im Destillat scheiden sich Blättchen von Borsäure aus.

Darstellung des Borfluorid-dihydrats aus Flußsäure und Borsäure

22,7 g Bortrioxyd (1 Mol.) werden in 100 g Flußsäure (40prozent.) eingetragen und das Wasser im Vakuum abdestilliert. Sobald die Temperatur auf 80° gestiegen ist, wird mit der Quecksilberpumpe weiterdestilliert, Sdp._{1,5} = 60°. Schmp. —8 bis —5°. $d_4^{20} = 1,606$.

0,4167 g Subst.: 2,9913 g PbClF.

BO ₂ H ₂ F ₂	Ber. F 54,88	Gef. F 52,18.
---	--------------	---------------

Anlagerung von Borfluorid-dihydrat an Propylen¹⁾

23 g Borfluorid-dihydrat wurden in einer Propylenatmosphäre geschüttelt. Innerhalb 4 Tagen wurden 10 g Propylen aufgenommen (ber. 16,2 g für 2 Mol.). Das farblose Reaktionsprodukt wurde alkalisch gemacht und abdestilliert, bis reines Wasser überging. Das Destillat wurde mit Kaliumcarbonat gesättigt und das sich abscheidende Öl destilliert. Erhalten wurden 2,5 g Diiso-propyläther vom Sdp. 65—75° und 9,2 g Isopropylalkohol vom Sdp. 75—82°. Äthylen wird unter den gleichen Bedingungen von Borfluorid-dihydrat nicht aufgenommen.

Cineolsalz des Borfluorid-dihydrats, $\text{BF}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot (\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O})_2$

Zu 25 g Cineol läßt man unter guter Kühlung und Umschütteln 7,2 g Borfluorid-dihydrat eintropfen. Hierbei entstehen zunächst rotbraun gefärbte Krystalle, die nach Zugabe von 5 g Cineol und gelindem Erwärmen auf 35—40° unter kräftigem Schütteln farblos werden. Man saugt unter Feuchtigkeitsabschluß ab, wäscht zunächst mit Cineol, dann mit Petroläther, bis der Geruch des Cineols verschwunden ist. Zur Reinigung löst man die Krystalle in möglichst wenig Anisol, fügt Petroläther hinzu und läßt einen Teil des Lösungsmittels im Vakuum abdunsten. Man erhält so feine Nadeln vom Schmp. 59,5—61° u. Zers. Die Krystalle sind etwa 1 Woche haltbar.

0,2002 g Subst.: 0,4263 g CO_2 , 0,1786 g H_2O . — 0,3957 g Subst.: 0,7857 g PbClF . — 0,5603 g Subst.: 12,18 ccm n/10-NaOH.

$\text{C}_{30}\text{H}_{40}\text{O}_4\text{BF}_2$	Ber. C 58,2	H 9,7	B 2,63	F 13,8
	Gef. „ 58,11	„ 9,98	„ 2,84	„ 13,5

Dioxansalz des Borfluorid-dihydrats, $\text{BF}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$

Zu einer Mischung von 5,9 g Dioxan und 15 ccm Petroläther läßt man unter Schütteln und Köhlen 5 g Borfluorid-dihydrat hinzutropfen. Das Salz scheidet sich sofort krystallinisch ab. Es wird abgesogen und mit Petroläther nachgewaschen. Das Salz ist leicht löslich in Dioxan und läßt sich aus einer Mischung von Dioxan und Petroläther oder

¹⁾ Der Versuch wurde von Herrn Dr. W. Burneleit ausgeführt.

noch besser aus Anisol umkrystallisieren. Farblose, prismatische Säulen, die bei 142° u. Zers. schmelzen. Es ist anscheinend unbegrenzt haltbar und nicht feuchtigkeitsempfindlich.

0,1918 g Subst.: 0,1783 g CO₂, 0,101 g H₂O. — 0,1974 g Subst.: 0,8184 g PbClF; 10,22 ccm n/10-NaOH.

C ₄ H ₁₁ O ₄ BF ₃	Ber. C 25,0	H 6,29	B 5,65	F 29,7
	Gef. „ 24,7	„ 5,91	„ 5,60	„ 30,1

Borfluorid-monohydrat, BF₃, H₂O

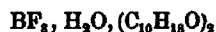
In 12,3 g Borfluorid-dihydrat wird Borfluorid bis zur Sättigung eingeleitet, wobei keine erhebliche Wärmeentwicklung auftritt. Aufgenommen wurden 7,8 g (ber. 8 g). Beim Erwärmen verliert das Monohydrat 1 Mol. Borfluorid und geht unter teilweiser Zersetzung in das Borfluorid-dihydrat über. Erstarrungsp. 5,4—6°. d₄²⁰ = 1,773.

0,1673 g Subst.: 1,5238 g PbClF. — 0,1924 g Subst.: 22,21 ccm n/10-NaOH.

H ₂ OBF ₃	Ber. F 66,41	B 12,81
	Gef. „ 66,13	„ 12,49

Das Borfluorid-monohydrat löst Cellulose zu einer zunächst farblosen Lösung, aus der sich jedoch bald eine verkohlte Masse abscheidet.

Cineolsalz des Borfluorid-monohydrats,



5,2 g Borfluorid-monohydrat läßt man unter Schütteln und guter Kühlung zu 27,9 g Cineol und 10 ccm Petroläther hinzutropfen. Das Salz scheidet sich in Form von hellbraunen, rhombischen Krystallen ab, die abgesogen und zunächst mit 25 ccm Cineol und dann mit 30 ccm Petroläther gewaschen werden. Auf diese Weise wird das Salz rein weiß und trocken erhalten. Schmp. 71—73° u. Zers. Das Salz ist recht unbeständig und zersetzt sich in 1½ Tagen. Es muß daher direkt nach seiner Darstellung analysiert werden.

0,1104 g Subst.: 0,2453 g CO₂, 0,0975 g H₂O. — 0,2788 g Subst.: 0,542 g PbClF; 6,75 ccm n/10-NaOH.

C ₂₀ H ₃₈ O ₃ BF ₃	Ber. C 60,8	H 9,7	B 2,75	F 14,46
	Gef. „ 60,6	„ 9,88	„ 2,61	„ 14,12

Dioxansalz des Borfluorid-monohydrats,



3,8 g Borfluorid-monohydrat werden unter Schütteln und Kühlen in eine Mischung von 4,7 g Dioxan und 15 ccm Petroläther eingetropt. Die ausfallenden Krystalle werden abgesogen und mit je 3 ccm Dioxan und 3 ccm Petroläther gewaschen. Nadelförmige Krystalle, die bei 128–130° u. Zers. schmelzen; es hält sich etwa 3 Tage.

0,1988 g Subst.: 0,199 g CO_2 , 0,108 g H_2O . — 0,2863 g Subst.: 1,2776 g PbClF ; 16,67 ccm n/10-NaOH.

$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2\text{BF}_3$	Ber. C 27,6	H 5,08	B 6,2	F 32,8
	Gef. „ 27,3	„ 6,08	„ 6,3	„ 32,4

Anlagerung von Alkalihydroxyden an Borfluorid

Natriumsalz des Borfluorid-monohydrats, $\text{BF}_3 \cdot \text{NaOH}$

Zu einer aus 0,87 g Natrium und 0,69 ccm Wasser unter 10 ccm Äther hergestellten Suspension von Natriumhydroxyd fügt man 6,09 g Borfluorid-ätherat unter Kühlung hinzu (10proz. Überschuß) und schüttelt das Gemisch auf der Maschine. In Abständen von je 6 Stunden wird 1 ccm der ätherischen Lösung herauspipettiert und die Borfluoridabnahme durch Titration mit n-Kalilauge auf Zusatz von Glycerin unter Verwendung von Phenolphthalein als Indicator verfolgt. Nach 18 Stunden ist das Borfluorid fast vollständig verschwunden und eine weitere Abnahme in weiteren 6 Stunden nicht mehr festzustellen. Das erhaltene farblose Krystallpulver wird unter Feuchtigkeitsabschluß abgesogen und mit wenig absolutem Äther nachgewaschen. Es löst sich in Wasser mit alkalischer Reaktion. Das Natrium wird nach den Angaben von Herz und Abegg¹⁾ durch Abrauchen der Substanz im Platintiegel mit einigen Tropfen Schwefelsäure und Methanol bestimmt.

0,1781 g Subst.: 1,2897 g PbClF ; 16,14 ccm n/10-NaOH. — 0,1546 g Subst.: 0,1004 g Na_2SO_4 .

BOHF_2Na	Ber. B 10,04	F 52,85	Na 21,33
	Gef. „ 9,81	„ 52,58	„ 21,03

¹⁾ Ztschr. anorg. Chem. 35, 129 (1903).

Kaliumsalz des Borfluorid-monohydrats, BF_3, KOH

Das Kaliumsalz wird in analoger Weise aus 0,97 g Kalium, 0,45 ccm Wasser und 3,14 g Borfluorid-ätherat dargestellt. Es gleicht in seinen Eigenschaften dem Natriumsalz.

0,110 g Subst.: 0,6984 g PbClF ; 8,94 ccm n/10-NaOH. — 0,1668 g Subst.: 0,1185 g K_2SO_4 .

BOHF_3K	Ber. B 8,73	F 46,0	K 31,55
	Gef. „ 8,8	„ 46,08	„ 31,88

Molekülverbindungen des Borfluorids mit Alkoholen

Ebenso wie bei der Darstellung des Borfluorid-dihydrats ist es auch bei der Darstellung der Borfluorid-dialkoholate von der allgemeinen Formel $\text{BF}_3, 2\text{ROH}$ zweckmäßig, etwas weniger Borfluorid einzuleiten, als dem Molekülverhältnis 1:2 entspricht, da sonst bei der nachfolgenden Destillation eine Zersetzung eintritt. Sollte versehentlich zuviel Borfluorid eingeleitet worden sein, so muß vor der Destillation eine entsprechende Menge Alkohol hinzugefügt werden. Die Ausbeuten an Borfluorid-dialkoholaten sind praktisch quantitativ.

Die Borfluoridverbindungen der Alkohole von der Zusammensetzung $\text{BF}_3, 2\text{ROH}$ bilden farblose, an der Luft nicht rauchende, beim Abkühlen nicht erstarrende Flüssigkeiten, die längere Zeit ohne Zersetzung haltbar sind. Beim Erhitzen zerfallen sie bei etwa 140° in der im theoretischen Teil angegebenen Weise. Sie sind mischbar mit Äther, Dioxan, Anisol und Nitrobenzol, unlöslich in Petroläther und Tetrachlorkohlenstoff. Beim Einleiten von Borfluorid nehmen sie ein weiteres Mol. Borfluorid auf unter Bildung der Borfluorid-monoalkoholate von der Zusammensetzung BF_3, ROH . Diese rauchen stark an der Luft und zersetzen sich rasch, so daß auf ihre nähere Charakterisierung verzichtet wurde. Da die physikalischen Eigenschaften der Borfluorid-dialkoholate bereits in den Tabellen auf S. 128 und 129 wiedergegeben sind, seien nachstehend nur die Analysenergebnisse tabellarisch zusammengestellt (vgl. nächste Seite).

Einwirkung von Borfluorid auf Isopropylalkohol

In 42 g absoluten Isopropanols wurden unter guter Kühlung 35 g Borfluorid eingeleitet (ber. 24 g). Es entsteht eine farb-

Verbindung	C		H		F	
	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.
$\text{BF}_3, 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	18,2	18,0	6,1	6,3	48,22	48,0
$\text{BF}_3, 2\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$	30,02	29,8	7,56	7,65	35,64	35,7
$\text{BF}_3, 2n\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH}$	38,91	38,1	8,58	8,61	30,33	30,3
$\text{BF}_3, 2n\text{-C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$	44,45	44,36	9,33	9,6	26,4	26,1
$\text{BF}_3, 2\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{OH}$	20,98	20,9	4,41	4,33	24,9	25,4
$\text{BF}_3, 2\text{CCl}_2\text{CH}_2\text{OH}$	—	—	—	—	15,55	15,1

lose, klare Flüssigkeit. Beim Versuch der Vakuumdestillation erfolgt bei etwa 120° Badtemperatur lebhaftere Zersetzung unter Abspaltung von Propylen und Borfluorid. Die Flüssigkeit trennt sich in zwei Schichten. Die untere erweist sich durch den Sdp. ($68-72^\circ/10$ mm; Schmp. $3,2-4^\circ$) und das Dioxansalz (Schmp. 138°) als Borfluorid-dihydrat. Die obere Schicht ist halogenfrei, nimmt lebhaft Brom auf und siedet bei 1 mm Druck bis über 200° , stellt also ein Gemisch polymerer Propylene dar.

Borfluoridverbindung des Glykols, $\text{BF}_3, \text{CH}_2\text{OH} \cdot \text{CH}_2\text{OH}$

In 5 g gut gekühltem Borfluorid-ätherat werden 3,8 g Glykol gelöst. Dann wird unter schwacher Kühlung Borfluorid bis zur Sättigung eingeleitet; Aufnahme 4 g (ber. 4,2 g). Aus der Lösung krystallisieren beim Stehen schöne kleine Nadeln. Diese werden mit Hilfe einer Tauchnutsche gut trocken gesogen und zeigen dann einen Schmp. von $42-44^\circ$. Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt beginnt bei etwa 100° Zersetzung, indem Borfluorid entweicht und sich eine dicke ölige, rotgefärbte Schmiere bildet. Die Borfluoridverbindung ist unlöslich in Nitrobenzol und Anisol. In Äther und Dioxan erfolgt Auflösung ohne spätere Rekrystallisation.

0,1892 g Subst.: 0,1293 g CO_2 , 0,0845 g H_2O . — 0,1628 g Subst.: 0,9755 g PbClF .

$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2\text{BF}_3$	Ber. C 18,48	H 3,65	F 43,9
	Gef. „ 18,63	„ 4,4	„ 43,5

Anlagerung von Alkalialkoholaten an Borfluorid

Natriumsalz des Borfluorid-monomethylalkoholats, $\text{BF}_3, \text{CH}_2\text{ONa}$

Aus 1,15 g Natriumstaub, 1,6 g Methanol und 10 ccm Äther wird in der üblichen Weise eine Suspension von Natrium-

methylat hergestellt. Dann werden 8,5 g Borfluoridätherat (10% Überschuß) hinzugefügt und solange geschüttelt, bis keine weitere Borfluoridabnahme in der ätherischen Lösung festgestellt werden kann (12 Stunden). Das erhaltene farblose Salz wird abgesogen und mit wenig absolutem Äther nachgewaschen.

0,180 g Subst.: 1,1545 g PbClF ; 14,51 ccm n/10-NaOH. — 0,1456 g Subst.: 0,0855 g Na_2SO_4 .

$\text{CH}_2\text{OBF}_2\text{Na}$	Ber. F 46,78	B 8,88	Na 18,88
	Gef. „ 46,57	„ 8,72	„ 19,02

Kaliumsalz des Borfluorid-monomethylalkoholats,
 $\text{BF}_2, \text{CH}_2\text{OK}$

Das Kaliumsalz wird in der analogen Weise aus 1,22 g Kalium, 2 g Methanol und 6,3 g Borfluorid-ätherat in 10 ccm absol. Äther dargestellt. Die Umsetzung war nach $1\frac{1}{2}$ tägigem Schütteln vollständig.

0,1638 g Subst.: 0,9351 g PbClF ; 11,86 ccm n/10-NaOH. — 0,1832 g Subst.: 0,1164 g K_2SO_4 .

$\text{CH}_2\text{OBF}_2\text{K}$	Ber. F 44,31	B 7,84	K 28,36
	Gef. „ 41,58	„ 7,85	„ 28,5

Anlagerung von $\text{BF}_3, 2\text{CH}_3\text{OH}$ an Propylen¹⁾

22,9 g Borfluorid-dimethylalkoholat wurden in einer Propylenatmosphäre geschüttelt. Nach 5 Tagen waren 22,6 g Propylen aufgenommen und das Reaktionsgemisch hatte sich in zwei Schichten getrennt. Man gießt in überschüssige gekühlte Natronlange und destilliert das Gemisch, bis reines Wasser übergeht. Das Destillat wird mit Kaliumcarbonat gesättigt und das sich abscheidende Öl destilliert. Erhalten 6,1 g Methyl-isopropyläther vom Sdp. 31–38°. Der höher siedende und nicht mit Dampf flüchtige Anteil besteht aus Polymerisationsprodukten des Propylens.

Borfluoridverbindung des β -Chloräthylalkohols,
 $\text{BF}_2, 2\text{CH}_2\text{Cl.CH}_2\text{OH}$

In 23,9 g Äthylenchlorhydrin werden unter guter Kühlung 7,8 g Borfluorid eingeleitet (ber. 10,2 g). Bei der nachfolgenden

¹⁾ Ausgeführt von Herrn Dr. W. Burneleit.

Destillation erhält man 25 g einer farblosen, nicht rauchenden Flüssigkeit vom Sdp.₂₅ 59°.

$d_4^{20} = 1,4009$; $d_4^{17} = 1,4089$; $n_D^{17} = 1,40841$, daraus $MR_{H_2O} = 88,87$
 0,1954 g Subst.: 0,1497 g CO₂, 0,0756 g H₂O, — 0,260 g Subst.:
 0,9085 g PbClF.

C ₄ H ₁₀ O ₂ Cl ₂ BF ₃	Ber. C 20,98	H 4,41	F 24,9
	Gef. „ 20,9	„ 4,33	„ 25,4

Molekülverbindungen des Borfluorids mit organischen Säuren

Die Darstellung der Borfluoridverbindungen von der Zusammensetzung BF₃, 2RCOOH erfolgt bei den flüssigen Säuren einfach durch Einleiten der berechneten Menge Borfluorid in die Säuren und anschließender Destillation im Vakuum. Die erhaltenen Borfluoridverbindungen sind farblose, an der Luft kaum rauchende Flüssigkeiten von unbegrenzter Haltbarkeit, die beim Abkühlen nicht erstarren. Sie lösen sich in Äther und Nitrobenzol. Bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck tritt teilweise Zersetzung ein.

Aus diesen Verbindungen erhält man die Borfluoridverbindungen der Zusammensetzung BF₃, RCOOH durch weiteres Einleiten von Borfluorid. Die Aufnahme erfolgt langsam und ohne wesentliche Wärmetönung. Die erhaltenen Borfluoridverbindungen sind, abgesehen von der Borfluoridameisensäure, bei Zimmertemperatur fest. Sie werden durch Absaugen mittels einer Tauchnutsche von flüssigen Bestandteilen befreit. Die Verbindungen rauchen stark an der Luft. Bei der Destillation im Vakuum entweicht zunächst Borfluorid, dann destillieren die Säuren der Zusammensetzung BF₃, 2RCOOH über, die sich mit dem abgespaltenen Borfluorid teilweise wieder vereinigen, so daß man auf diesem Wege ein wechselndes Gemisch der Borfluoridverbindungen im Molverhältnis 1:2 und 1:1 erhält¹⁾.

Da die physikalischen Eigenschaften der Verbindungen bereits im theoretischen Teil in den Tabellen auf S. 131 und 132 zusammengestellt sind, geben wir in der nachstehenden Tabelle nur die Analysen dieser Verbindungen wieder. Daran

¹⁾ Vgl. Bowler und Nieuwland, Journ. Amer. chem. Soc. 53, 3837 (1931), die aus diesen Gründen keine einheitlich zusammengesetzte Borfluoridverbindung der Propionsäure erhalten konnten.

schließt sich dann eine kurze Beschreibung der Borfluoridverbindungen der festen Säuren an, die auf einem abweichenden Weg gewonnen wurden.

Verbindung	C		H		F		B	
	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.
$\text{BF}_3, \text{HCOOH}$	10,54	10,73	1,8	2,3	50,08	49,4	9,55	10,02
$\text{BF}_3, 2\text{HCOOH}$	15,2	15,17	2,5	2,59	35,7	35,98	6,8	6,68
$\text{BF}_3, \text{CH}_3\text{COOH}$	18,8	19,01	3,2	3,63	44,46	43,8	8,48	8,19
$\text{BF}_3, 2\text{CH}_3\text{COOH}$	25,55	25,39	4,3	4,47	30,3	30,05	5,76	5,63
$\text{BF}_3, \text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$	25,25	25,63	4,3	4,5	40,2	39,5	7,6	7,2
$\text{BF}_3, 2\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$	30,3	30,22	5,6	5,78	26,4	26,55	5,01	4,78
$\text{BF}_3, n\text{-C}_3\text{H}_7\text{COOH}$	30,8	31,12	5,2	5,79	36,59	35,98	6,94	6,83
$\text{BF}_3, 2n\text{-C}_3\text{H}_7\text{COOH}$	39,35	39,46	6,6	6,94	23,4	23,25	4,4	4,78
$\text{BF}_3, \text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}\cdot\text{COOH}$	31,2	30,4	3,93	3,54	37,06	36,9	7,03	7,62
$\text{BF}_3, 2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}\cdot\text{COOH}$	40,02	40,19	5,04	5,32	23,76	23,36	4,51	4,25
$\text{BF}_3, 2\text{CH}_2\text{Cl}\cdot\text{COOH}$	—	—	—	—	22,2	21,3	—	—

Bei der Borfluoridverbindung der Monochloressigsäure leitet man zunächst bei etwa 55° Borfluorid ein, wobei unter starker Erwärmung Verflüssigung eintritt, dann wird bei niedriger Temperatur bis zur Sättigung eingeleitet, wobei etwas mehr Borfluorid als dem Molverhältnis 1:2 entspricht aufgenommen wird. Man gibt die dem Überschuß an Borfluorid entsprechende Menge Monochloressigsäure hinzu und schmilzt im geschlossenen Gefäß zusammen. Beim Abkühlen erstarrt das Reaktionsgemisch zu farblosen Krystallen, die mittels einer Tauchnutsche abgesogen, den Schmp. $40\text{--}42^\circ$ zeigen. Bei der Destillation wird unter Abspaltung von Borfluorid die Monochloressigsäure zurückgewonnen. In Nitrobenzollösung nimmt die Monochloressigsäure kein Borfluorid auf.

Borfluorid-benzoesäure, $\text{BF}_3, \text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ ¹⁾

Die Darstellung der Borfluorid-benzoesäure erfolgt am besten durch Einleiten von Borfluorid in eine Lösung von Benzoesäure in Borfluorid-ätherat; hierbei wird die berechnete Menge Borfluorid aufgenommen. Die Borfluorid-benzoesäure krystallisiert aus Borfluorid-ätherat in langen feinen Nadeln vom Schmp. $90\text{--}91,5^\circ$ u. Zers. Beim Schmelzen im Vakuum entweicht das gesamte Borfluorid.

¹⁾ Vgl. Bowlus u. Nieuwland, Journ. Amer. chem. Soc. 53, 3387 (1931).

0,1054, 0,3492 g Subst.: 0,4823, 1,4185 g PbClF.

 $C_6H_5O_2BF_3$ Ber. F 30,0 Gef. F 29,8, 29,49Borfluorid-phenyllessigsäure, $BF_3 \cdot C_6H_5CH_2 \cdot COOH$

19 g Phenyllessigsäure werden in 45 g Borfluorid-ätherat suspendiert und dann unter Kühlung Borfluorid eingeleitet. Unter Erwärmung geht alles in Lösung und 9,2 g Borfluorid werden aufgenommen (ber. 9,5 g). Nach längerem Stehenlassen des Reaktionsgemisches krystallisieren feine lange Nadeln aus, die äußerst feuchtigkeitsempfindlich sind. Unter Durchleiten von trockner Luft werden sie abgesogen und zeigen einen Schmelzpunkt von $56-59^\circ$ u. Zers. Die Krystalle sind in Nitrobenzol löslich und geben beim Erwärmen im Vakuum alles Borfluorid wieder ab.

0,2418 g Subst.: 0,9857 g PbClF.

 $C_6H_5O_2BF_3$ Ber. F 27,9 Gef. F 28,1.Borfluorid-oxalsäure, $BF_3 \cdot \begin{array}{l} COOH \\ | \\ COOH \end{array}$

7 g wasserfreie Oxalsäure werden in 24 g Borfluorid-ätherat gelöst und ohne Kühlung Borfluorid eingeleitet. Die Gewichtsaufnahme beträgt 6 g (ber. 5,2 g). Aus der Lösung krystallisiert dann die Borfluorid-oxalsäure in langen Nadeln, die bei $57-58^\circ$ u. Zers. schmelzen. Die Borfluorid-oxalsäure löst sich in der Wärme in Borfluorid-ätherat. Aus dieser Lösung scheidet sich beim Erkalten reine Oxalsäure ab. Beim Erwärmen oberhalb des Schmelzpunktes tritt lebhaftere Zersetzung unter Abspaltung von Kohlenoxyd ein.

0,3378, 0,1707 g Subst.: 1,659, 0,8467 g PbClF.

 $C_2H_2O_4BF_3$ Ber. F 36,1 Gef. F 36,0, 35,7Borfluorid-maleinsäure, $BF_3 \cdot \begin{array}{l} CH \cdot COOH \\ || \\ CH \cdot COOH \end{array}$

4,2 g Maleinsäure werden in 11 g Borfluorid-ätherat suspendiert und Borfluorid eingeleitet. Hierbei werden 2 g Borfluorid aufgenommen (ber. 2,2 g), wobei vollständige Lösung eintritt. Aus der Lösung scheidet sich die Borfluorid-maleinsäure in Form feiner, zu Büscheln vereinigter Nadeln aus, die

bei 75—82° schmelzen. Die Verbindung ist löslich in Anisol und Nitrobenzol. Aus Borfluorid-ätherat kann sie nur unter gleichzeitigem Einleiten von Borfluorid umkrystallisiert werden. Beim Zersetzen der Verbindung mit Natriumacetatlösung wird Maleinsäure zurückgebildet. Fumarsäure ließ sich nicht nachweisen.

0,9249, 0,4203 g Subst.: 1,8424, 1,756 g PbClF.

$C_4H_4O_4BF_3$ Ber. F 31,0 Gef. F 30,0, 30,3

Borfluorid-bernsteinsäure, $BF_3 \cdot \begin{array}{l} CH_2COOH \\ | \\ CH_2COOH \end{array}$

5,1 g Bernsteinsäure werden in 13,4 g Borfluorid-ätherat suspendiert und 2,9 g Borfluorid eingeleitet (ber. 2,9 g). Hierbei geht die Bernsteinsäure vollständig in Lösung. Beim Abkühlen scheidet sich die Borfluorid-bernsteinsäure in Form kleiner Nadeln ab, die abgesogen und aus Borfluorid-ätherat umkrystallisiert werden. Schmp. 82—84° u. Zers.

0,136, 0,2904 g Subst.: 0,5821, 0,961 g PbClF.

$C_4H_4O_4BF_3$ Ber. F 30,8 Gef. F 30,8 31,1.

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Marburg

Synthesen von Ketonen und β -Diketonen mit Hilfe von Borfluorid¹⁾

Von Hans Meerwein und Dieter Vossen

(Eingegangen am 18. August 1934)

Das Aluminiumchlorid läßt sich bei der Friedel-Crafts-schen Reaktion teilweise mit recht gutem Erfolge durch andere Metallchloride wie FeCl_3 , ZnCl_2 , SnCl_4 , SbCl_3 und SbCl_5 ersetzen. Dagegen ist das dem Aluminiumchlorid besonders nahe-stehende Bortrichlorid für diesen Zweck wenig geeignet und nur in einigen Ausnahmefällen anwendbar²⁾. Günstigere Er-gebnisse lassen sich z. B. bei der Synthese homologer Benzol-kohlenwasserstoffe mit dem Borfluorid erzielen³⁾, was wohl mit der größeren Neigung dieser Verbindung zur Bildung von Komplexverbindungen, speziell komplexen Halogenosäuren, zu-sammenhängen dürfte. Die Wirksamkeit des Borfluorids bleibt jedoch bei diesen Synthesen meist beträchtlich hinter derjenigen des Aluminiumchlorids zurück. Nachdem in der voranstehenden Abhandlung gezeigt wurde, daß die Borfluoridverbindungen des Wassers, der Alkohole und der organischen Säuren durch eine besonders große Bildungstendenz und Beständigkeit ausgezeichnet sind, erschien die Verwendung des Borfluorids bei solchen kernsynthetischen Reaktionen besonders aus-sichtsreich, bei denen im Verlaufe der Reaktion Wasser, Alkohole oder organische Säuren abgespalten werden.

Dies ist auch in der Tat der Fall. So erhält man aus Benzol, Toluol und Anisol mit Essigsäure-anhydrid

¹⁾ Eine vorläufige Mitteilung erschien bereits in Ber. 66, 411 (1933); vgl. auch D. Vossen, Dissertation Marburg 1934.

²⁾ Vgl. I. G. Farbenindustrie A.-G., E. P. 321843.

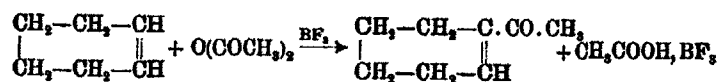
³⁾ D.R.P. 518414.

und Borfluorid die entsprechenden Ketone: Acetophenon, p-Methylacetophenon und p-Methoxyacetophenon in einer Ausbeute von 13,7, 70,9 und 95% d. Th.

Überraschenderweise läßt sich das Dimethylanilin nicht mit Essigsäure-anhydrid und Borfluorid kondensieren, was vielleicht damit zusammenhängt, daß das Dimethylanilin mit Borfluorid eine recht beständige Molekülverbindung $(\text{CH}_3)_2\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{BF}_3$ bildet.

Das Essigsäure-anhydrid läßt sich bei der Kondensation mit Anisol mit gleich günstigem Erfolge durch Essigsäure ersetzen.

Aus Cyclohexen, Essigsäure-anhydrid und Borfluorid gewinnt man das Tetrahydro-acetophenon



in einer Ausbeute von 27% d. Th.

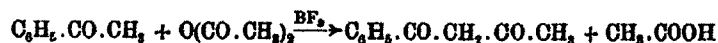
Sämtliche Reaktionen verlaufen schon bei Zimmertemperatur durch einfaches Sättigen der Reaktionsmischungen mit Borfluorid. Die Ausbeuten werden beeinträchtigt durch eine Selbstkondensation, welche die aliphatischen Säureanhydride unter dem Einfluß von Borfluorid erleiden; über diese Reaktion wird weiter unten berichtet.

Die angeführten Reaktionen bilden ein vollständiges Analogon zu den bekannten Friedel-Craftsschen Ketonsynthesen und besitzen, da sich keine Ausbeutesteigerungen ergeben, kein weiteres präparatives Interesse.

Hinausgehend über die mit Aluminiumchlorid und ähnlichen Metallchloriden erzielbaren Reaktionen lassen sich mit Hilfe von Borfluorid Synthesen von β -Diketonen durch Einwirkung von Borfluorid auf Gemische von Monoketonen und Säureanhydriden durchführen. Die Reaktion verläuft ganz allgemein nach folgender Gleichung:

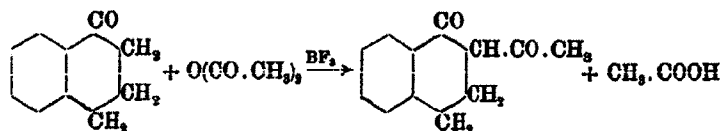


So entsteht aus Acetophenon und Essigsäure-anhydrid Benzoylaceton in einer Ausbeute von 83% d. Th.:

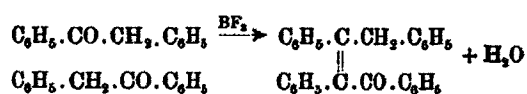


Es ist dies die zur Zeit wohl bequemste Methode zur Bereitung dieser Verbindung. Benzoesäureanhydrid und Acetophenon reagieren nicht in gleichartiger Weise unter Bildung von Dibenzoylmethan; auch bei Verwendung von Benzoesäure-essigsäure-anhydrid kann die Synthese dieser Verbindung nicht erzwungen werden.

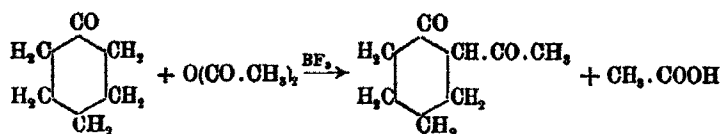
Ebenso wie das Acetophenon reagiert das α -Tetralon mit Essigsäure-anhydrid und Borfluorid unter Bildung von β -Acetyl- α -tetralon (Ausbeute 83% d. Th.):



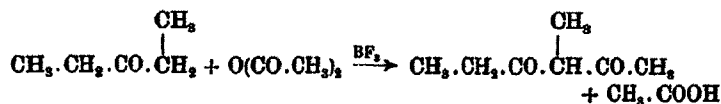
Dagegen konnte eine Acetylierung des Desoxybenzoin auf diesem Wege nicht erreicht werden. Das Borfluorid wirkt vielmehr in diesem Falle wasserabspaltend auf das Desoxybenzoin ein unter Bildung von 1,2,3,4-Tetraphenyl-buten-2-on-1:



Auch mit aliphatischen und alicyclischen Ketonen läßt sich die Synthese von β -Diketonen mit gutem Erfolge durchführen. So erhält man aus Cyclohexanon und Essigsäure-anhydrid das 2-Acetyl-cyclohexanon-1 in einer Ausbeute von 56% d. Th.:



Aus Diäthylketon entsteht in 62,5prozent. Ausbeute das 3-Methyl-2,4-diketo-hexan:

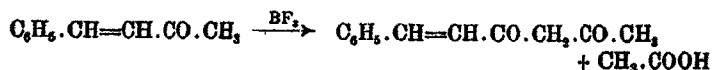


Schließlich kondensiert sich auch das Aceton mit Essigsäureanhydrid in gleicher Weise zum Acetylaceton:



Da schon, wie unten beschrieben, das Essigsäure-anhydrid allein beim Behandeln mit Borfluorid und nachfolgendem Erwärmen mit Wasser Acetylaceton liefert, konnte das Eintreten dieser Reaktion nur dadurch bewiesen werden, daß die Ausbeute an Acetylaceton bei einem Essigsäure-anhydrid-Aceton-gemisch um etwa 30% größer ist, als sich aus der angewandten Essigsäure-anhydridmenge allein berechnet.

Daß sich die Diketonsynthese auch bei ungesättigten Ketonen durchführen läßt, wurde beim Benzalaceton gezeigt. Dasselbe liefert, mit Essigsäureanhydrid und Borfluorid kondensiert, das bereits von Lampe und Milobedzka¹⁾ beschriebene ω -Benzalacetylaceton:



Die Ausbeute beträgt hier allerdings nur 22,3% d. Th., da der größte Teil des Ausgangsmaterials infolge von Polymerisation verharzt. Auch ist es in diesem Falle erforderlich, ein völlig flußsäurefreies Borfluorid zu verwenden, da die polymerisierende Wirkung des Borfluorids durch Gegenwart von Flußsäure verstärkt wird.

Beim Mesityloxyd, das als Vertreter eines aliphatischen ungesättigten Ketons untersucht wurde, ist die polymerisierende Wirkung des Borfluorids so groß, daß das zu erwartende β -Diketon nicht isoliert werden konnte.

Wie schon mehrfach erwähnt, erleiden die aliphatischen Säureanhydride unter dem Einfluß von Borfluorid eine Selbstkondensation. Die erste dahingehende Beobachtung wurde von dem einen von uns und H. Maier-Hüser²⁾ gelegentlich einer Untersuchung über die Spaltung der Äther durch Säureanhydride in Gegenwart von Katalysatoren gemacht. Auch Bowlus und Nieuwland³⁾ haben bereits festgestellt, daß bei der Einwirkung von Borfluorid auf Essigsäure-anhydrid eine recht beständige und schön krystallisierende Molekülverbindung vom Schmelz-

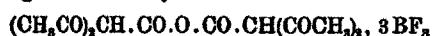
¹⁾ Ber. 46, 2238 (1913).

²⁾ Dies. Journ. [2] 134, 51 (1932).

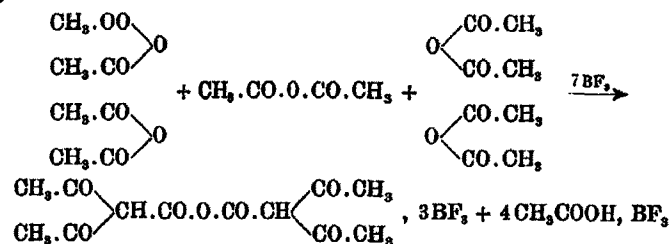
³⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 53, 3835 (1931).

punkt 195—196° entsteht, die sie jedoch irrftümlicherweise für eine Borfluoridverbindung des Essigsäure-anhydrids hielten.

Auf Grund zahlreicher Analysen und unter Berücksichtigung der bereits von H. Maier-Hüser festgestellten Tatsache, daß die Molekülverbindung beim Erwärmen mit Wasser glatt in Kohlendioxyd und Acetylaceton zerfällt, hat sich ergeben, daß in dem Einwirkungsprodukt von Borfluorid auf Essigsäure-anhydrid eine Borfluoridverbindung des Diacet-essigsäure-anhydrids von der Formel

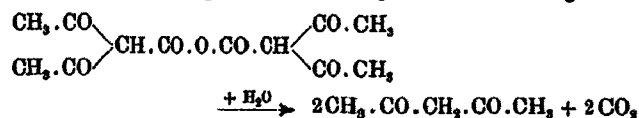


vorliegt, deren Bildung durch folgendes Schema wiederzugeben ist.



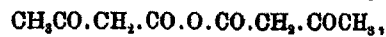
Mit dieser Formulierung stimmen sämtliche Beobachtungen überein. Entsprechend jener Reaktionsgleichung werden für 1 Mol. Essigsäure-anhydrid 1,4 Mol. Borfluorid benötigt; aufgenommen werden vom Essigsäure-anhydrid 1,3—1,4 Mol. Borfluorid. Die Ausbeute an der Molekülverbindung betrug im günstigsten Falle (bei der Verdünnung des Essigsäure-anhydrids mit der 5 fachen Menge Tetrachlorkohlenstoff) 90,6% der nach jener Gleichung berechneten Menge; die nebenher entstehende Borfluorid-essigsäure wurde in nahezu quantitativer Ausbeute erhalten.

Bei der Spaltung der Molekülverbindung beim Erwärmen mit Wasser entstehen, entsprechend der folgenden Reaktionsgleichung

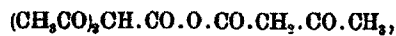


2 Mol. Acetylaceton und 2 Mol. Kohlendioxyd. Die tatsächlich gefundenen Werte entsprechen dieser Gleichung. Eine Prüfung der Spaltungsprodukte auf Essigsäure und Aceton, die

sowohl mit dem festen wie mit dem flüssigen Anteil des Reaktionsprodukts durchgeführt wurde, verlief negativ, ein Zeichen dafür, daß kein Mono-acetessigsäure-anhydrid,

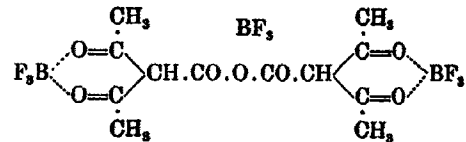


oder ein gemischtes Anhydrid der Diacetessigsäure und der Monoacetessigsäure,

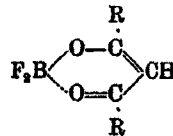


entstanden ist.

Die drei Borfluoridmoleküle sind wahrscheinlich so zu verteilen, daß zwei auf die Diketogruppen und eins auf die Säureanhydridgruppe kommt:



Jedenfalls sind sowohl Borfluoridverbindungen von β -Diketonen (Benzoylacetone, Acetylacetone), wie von Säureanhydriden [z. B. Bernsteinsäureanhydrid¹⁾] bekannt. Allerdings sind die in der Literatur²⁾ beschriebenen Borfluoridverbindungen der β -Diketone um 1 Mol. Flußsäure ärmer und entsprechen der Formel



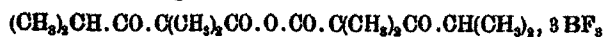
Wir vermochten jedoch nachzuweisen, daß diese Verbindungen erst sekundär aus den allerdings recht unbeständigen, aber doch isolierbaren normalen Borfluoridverbindungen der β -Diketone durch Flußsäureabspaltung entstehen.

Die vorstehend beschriebene Reaktion haben wir auf das Propionsäure-anhydrid sowie das Normal- und Iso-buttersäure-anhydrid ausgedehnt. Nur beim Iso-Buttersäure-anhydrid entsteht eine krystallinische Borfluoridverbindung. Sie erwies sich auf Grund der Analysen und ihrer Eigenschaften als

¹⁾ H. Maier-Hüser, a. a. O.

²⁾ Morgan u. Tunstall, Journ. Chem. Soc., London 125, II, 1963 (1924).

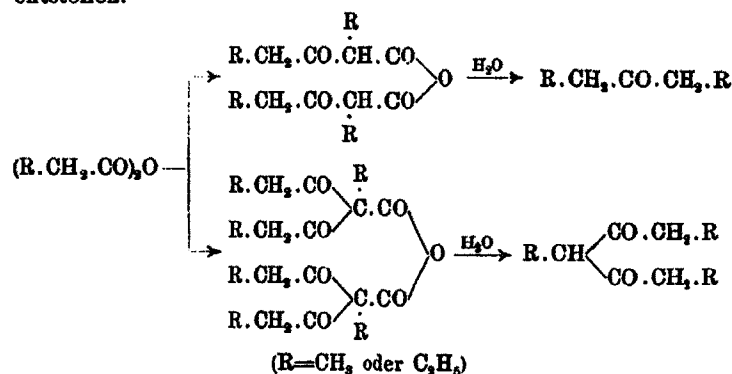
Borfluoridverbindung des Isobutyryl-isobuttersäure-anhydrids von folgender Formel



Im Gegensatz zur Borfluoridverbindung des Diacetessigsäure-anhydrids ist die vorliegende Molekülverbindung außerordentlich hygroskopisch und unbeständig, raucht an der Luft und zersetzt sich leicht unter Abgabe von Borfluorid und Flußsäure.

Beim Erwärmen mit Wasser zerfällt die Molekülverbindung in 2 Mol. Kohlendioxyd und 2 Mol. Di-isopropylketon (Isobutyron), das auf diesem Wege in einer Ausbeute von 82% d. Th. gewonnen wurde.

Propion- und n-Buttersäureanhydrid liefern beim Einleiten von Borfluorid keine krystallinische Molekülverbindung. Zersetzt man das entstandene ölige Reaktionsgemisch durch Erwärmen mit Wasser, so erhält man in beiden Fällen ein Gemisch eines Monoketons mit einem β -Diketon, ein Zeichen dafür, daß bei der Einwirkung von Borfluorid auf die genannten Anhydride die Borfluoridverbindungen von Mono- und Diacyl-fettsäure-anhydriden nebeneinander entstehen.



Mit steigendem Molekulargewicht des Säureanhydrids nimmt, wie die folgende Tabelle erkennen läßt, die Ausbeute an Diacyl-fettsäure-anhydriden zugunsten der Mono-acyl-fettsäure-anhydride ab.

Chloressigsäure- und Phenylessigsäure-anhydrid geben mit Borfluorid lediglich Molekülverbindungen, die beim

Zerlegen mit Wasser die entsprechenden Säuren ohne Bildung von Ketonen oder Diketonen zurückliefern.

	Ausbeute in %, an:	
	Monoketon	Diketon
Essigsäure-anhydrid	0	90,6
Propionsäure-anhydrid	24,4	11,2
n-Buttersäure-anhydrid	86	6,2

Die vorstehend beschriebenen Versuche haben also ergeben, daß sich unter Verwendung von Borfluorid eine Reihe von Synthesen von Ketonen und β -Diketonen erzielen lassen, die den Friedel-Craftsschen Ketonsynthesen mit Hilfe von Aluminiumchlorid oder anderen Metallchloriden nahestehen, sich von diesen aber prinzipiell dadurch unterscheiden, daß im Verlaufe der Reaktion nicht Salzsäure, sondern die Borfluoridverbindungen organischer Säuren abgespalten werden.

Beschreibung der Versuche

Synthesen von Ketonen durch Kondensation von Kohlenwasserstoffen mit Essigsäure-anhydrid mittels Borfluorid

Acetophenon aus Benzol und Essigsäure-anhydrid

In 15,6 g Benzol (1 Mol.), gemischt mit 40,8 g Essigsäure-anhydrid (2 Mol.), wurde bei 0° Borfluorid bis zur Sättigung eingeleitet, wobei 37 g aufgenommen wurden. Das ölige Reaktionsprodukt wurde in eine Lösung von 120 g kristallisiertem Natriumacetat in 400 ccm Wasser eingegossen und mit Wasserdampf destilliert, bis das Destillat geruchlos und klar war. Der Ätherauszug des Destillats wurde mit Bicarbonatlösung gewaschen und der Äther nach dem Trocknen mit Natriumsulfat abgedampft. Der Rückstand ergab bei der Destillation 1,6 g Acetylaceton, Sdp.₁₈ 39—60°, 3,3 g Acetophenon, Sdp.₁₈ 87 bis 91° (14% d. Th.), 0,4 g Benzoylaceton Sdp.₁₈ 130—140°.

p-Methylacetophenon aus Toluol und Essigsäure-anhydrid

In ein Gemisch von 9,2 g Toluol (1 Mol.) und 20,4 g Essigsäure-anhydrid (2 Mol.) wurde bei 0° Borfluorid bis zur Sättigung eingeleitet, wobei 26 g aufgenommen wurden. Die Aufarbeitung erfolgte wie oben. Es wurden erhalten:

10 Tropfen Acetylaceton, Sdp.₁₄ 46—70°, 9,5 g p-Methylacetophenon Sdp.₁₄ 110—135° (Hauptsiedepunkt 113—117°) = 70,3% d. Th., 1,91 g p-Methylbenzoyl-aceton, Sdp.₁₄ 135° bis 150°. Die nochmalige Destillation des p-Methyl-benzoyl-acetons ergab ein reines Produkt vom Sdp.₁₃ 155—156°.

0,1864 g Subst.: 0,5114 g CO₂, 0,1158 g H₂O.

C ₁₁ H ₁₂ O ₂	Ber. C 74,96	H 6,87
	Gef. „ 74,82	„ 6,95

Das Diketon gibt eine bläulich-rote Eisenchloridreaktion und liefert beim Schütteln mit schwach essigsaurer Kupferacetatlösung ein Kupfersalz, das nach dem Umkrystallisieren aus einem Chloroform-Petroläther-Gemisch graugrüne, rhombische Krystalle vom Schmp. 129—130° bildet.

2-Acetyl-cyclohexen-1 (Tetrahydroacetophenon) aus Cyclohexen und Essigsäure-anhydrid

In ein Gemisch von 8,2 g Cyclohexen und 3,6 g Essigsäure-anhydrid (Molverhältnis 1:3) wurde rasch unter Schütteln und Kühlung mit Eis-Kochsalzmischung flußsäurefreies Borfluorid bis zur Sättigung eingeleitet, wobei 21 g Borfluorid aufgenommen wurden. Das Reaktionsprodukt, ein dunkelbraunes, sehr viscoses Öl, wurde in eine eiskalte Lösung von 136 g krystallisiertem Natriumacetat in 150 ccm Wasser eingetragen und mit Wasserdampf destilliert. Die übliche Anarbeitung lieferte 2,9 g 2-Acetyl-cyclohexen-1¹⁾ vom Sdp.₁₃ 100—120°, das den charakteristischen, amylacetartigen Geruch besaß, aber noch mit etwas Essigsäure verunreinigt war. Die Fraktion samt dem ganzen Destillationsrückstand wurde in das Semicarbazon übergeführt. Erhalten wurden 4,9 g Semicarbazon vom Schmp. 210—212°, entsprechend 3,36 g 2-Acetyl-cyclohexen-1. Die Ausbeute beträgt demnach 27% d. Th.

Synthesen von β-Diketonen durch Kondensation von Ketonen mit Essigsäure-anhydrid mittels Borfluorid

Benzoylaceton aus Acetophenon und Essigsäure-anhydrid

20 g Acetophenon und 34 g Essigsäure-anhydrid (Molverhältnis 1:2) wurden vermischt und unter Eiskühlung bis zur

¹⁾ Wallach u. Evans, Ann. Chem. 360, 46 (1908).

Sättigung Borfluorid eingeleitet, wobei 21,5 g aufgenommen wurden. Zum Schluß erstarrte fast das gesamte Reaktionsgemisch zu gelblichen Krystallen. Das Reaktionsprodukt wurde in eine Lösung von 45 g krystallisiertem Natriumacetat in 100 ccm Wasser eingetragen und mit Wasserdampf destilliert. Hierbei gehen zuerst einige Öltropfen über, dann folgt das Benzoylacetone, das sich im Kühlrohr krystallinisch abscheidet. Das Destillat wurde ausgeäthert, der Äther mit Bicarbonatlösung gewaschen und nach dem Trocknen mit Natriumsulfat abgedampft. Die Vakuumdestillation lieferte nach einem kleinen Vorlauf 22,5 g Benzoylacetone vom Sdp. 138—140° und dem Schmp. 60°. Ausbeute 83,3% d. Th. Eine Vergrößerung der Essigsäure-anhydridmenge gab keine Steigerung der Ausbeute. Bei Verwendung von 1 Mol. Essigsäure-anhydrid auf 1 Mol. Acetophenon betrug die Ausbeute 57,5% d. Th.

2-Acetyl-tetralon-1 aus α -Tetralon und Essigsäure-anhydrid

6,5 g α -Tetralon¹⁾ (Sdp.₁₄ 130°) wurden mit 20,4 g Essigsäure-anhydrid gemischt (Molverhältnis 1:4) und bei 0° mit flußsäurefreiem Borfluorid gesättigt, wobei 19 g aufgenommen wurden. Das dunkelbraune, zähflüssige Reaktionsprodukt wurde in eine Auflösung von 118 g krystallisiertem Natriumacetat in 200 ccm Wasser eingetragen und mit Wasserdampf destilliert. Das Acetyltetralon ist nur schwer flüchtig, so daß 3 Liter Destillat bis zum Verschwinden der Eisenchloridreaktion aufgefangen werden mußten. Durch Ausäthern, Waschen mit Bicarbonatlösung, Trocknen, Abdampfen des Äthers und Destillation wurden 6,98 g 2-Acetyl-tetralon-1 vom Sdp.₁₃ 173—175° und dem Schmp. 55—56° erhalten. Ausbeute 83,4% d. Th.

0,0986 g Subst.: 0,2762 g CO₂, 0,0576 g H₂O.

C ₁₅ H ₁₂ O ₂	Ber. C 76,55	H 6,48
	Gef. „ 76,40	„ 6,54

Das 2-Acetyl-tetralon-1 ist leicht löslich in Tetrachlorkohlenstoff, Methanol, Aceton und Acetonitril, mittelschwer in Äthylalkohol, schwer löslich in niedrig siedendem Petroläther. Aus Alkohol krystallisiert es in schwach grünlich gefärbten,

¹⁾ F. Bush, Diss. Berlin 1931.

rhombischen Krystallen vom Schmp. 55—56°. Es löst sich in Alkalien mit gelber Farbe und liefert in alkoholischer Lösung eine violette Eisenchloridreaktion.

**2-Acetyl-cyclohexanon-1 aus Cyclohexanon
und Essigsäure-anhydrid**

In ein mit Eis-Kochsalzmischung gekühltes Gemisch von 24,5 g Cyclohexanon und 51 g Essigsäure-anhydrid (Molverhältnis 1:2) wurde Borfluorid bis zur Sättigung eingeleitet, wobei 57 g aufgenommen wurden. Das dunkelrotbraune, grün fluoreszierende Öl wurde in eine Auflösung von 136 g krystallisiertem Natriumacetat in 200 ccm Wasser eingetragen und mit Wasserdampf bis zum Verschwinden der anfangs roten, dann violetten Eisenchloridreaktion abdestilliert. Nach der üblichen Aufarbeitung wurden 3,4 g Acetylaceton und 19,5 g 2-Acetyl-cyclohexanon-1 vom Sdp.₁₁ 98—101°, das sind 56% d. Th. erhalten. Mit Eisenchlorid liefert es eine intensiv violette Färbung. Mit ammoniakalischer Kupferlösung ließ sich das aus Alkohol in stahlgrauen Blättchen krystallisierende Kupfersalz vom Schmp. 160—161° gewinnen, das schon W. Borsche beschrieben hat¹⁾.

**3-Methyl-2,4-diketohehexan aus Diäthylketon
und Essigsäure-anhydrid**

17,2 g Diäthylketon, gemischt mit 40,8 g Essigsäure-anhydrid (Molverhältnis 1:2) wurden unter Eiskühlung mit Borfluorid gesättigt, wobei 49 g aufgenommen wurden. Das ölige, rotbraune Reaktionsprodukt wurde in eine Lösung von 200 g krystallisiertem Natriumacetat in 400 ccm Wasser eingetragen, bis zur Beendigung der Kohlendioxydentwicklung unter Rückfluß gekocht und nach dem Erkalten mit 400 ccm Äther im Flüssigkeitsextraktor 48 Stunden lang ausgezogen. Nach dem Waschen mit Bicarbonatlösung und Trocknen (Natriumsulfat) wurde der Äther mit Hilfe einer Widmerspirale abdestilliert und der Rückstand im Vakuum fraktioniert destilliert. Erhalten wurden:

5,4 g Acetylaceton vom Sdp. 62—74°

16 g 3-Methyl-2,4-diketohehexan vom Sdp. 74—80°.

¹⁾ W. Borsche, Ann. Chem. 377, 87 (1910).

Das 3-Methyl-2,4-diketohehexan zeigte alle von Morgan¹⁾ angegebenen Eigenschaften. Die Farbreaktion mit Eisenchlorid ist im Gegensatz zu den Angaben von Claisen²⁾ violett, wie schon Morgan und Mitarbeiter betonen.

Acetylaceton aus Aceton und Essigsäure-anhydrid

In 11,6 g Aceton, gemischt mit 40,8 g Essigsäure-anhydrid, wurde unter Eiskühlung Borfluorid bis zur Sättigung eingeleitet, wobei 45 g aufgenommen wurden. Das teilweise kristallisierte Reaktionsprodukt wurde mit 272 g Natriumacetat in 400 ccm Wasser zersetzt und das Acetylaceton mit Dampf abdestilliert und als Kupfersalz gefällt. Erhalten wurden 24,5 g Kupfersalz, entsprechend 18,74 g Acetylaceton. Das Filtrat des Kupfersalzes wurde nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure bis zum Verschwinden der Eisenchloridreaktion mit Dampf destilliert und der Rest des Acetylacetons als Mono-p-nitrophenylhydrazon gefällt, wovon 6,0 g, entsprechend 2,55 g Acetylaceton, erhalten wurden. Gesamtausbeute an Acetylaceton also 21,29 g. Aus den angewandten 40,8 g Essigsäure-anhydrid sind theoretisch nur 16,37 g Acetylaceton erhältlich, so daß also das Aceton mit in Reaktion getreten sein muß.

ω -Benzal-acetylaceton aus Benzalaceton und Essigsäure-anhydrid

7,3 g Benzalaceton wurden in 20,4 g Essigsäure-anhydrid gelöst (Molverhältnis 1:4) und unter Eiskühlung rasch mit flussäurefreiem Borfluorid gesättigt, wobei 18 g aufgenommen wurden. Das dunkelbraune, ölige Reaktionsprodukt wurde durch Zugabe von 122 g Natriumacetat in 175 ccm Wasser zersetzt und das Benzal-acetylaceton mit Dampf abdestilliert. Es ist sehr schwer flüchtig, so daß 4 Liter Wasser abdestilliert werden mußten. Andere Isolierungsversuche führten nicht zum Ziel. Das Wasserdampfdestillat wurde ausgeäthert und durch Waschen und Abdestillieren des Äthers das ω -Benzal-acetylaceton gewonnen. Erhalten 2,1 g vom Schmp. 86–87° entsprechend 22,3% d. Th. Das ω -Benzal-acetylaceton bildet aus Petrol-

¹⁾ Morgan, Drew u. Porter, Ber. 58, 333 (1925).

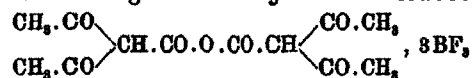
²⁾ Claisen u. Ehrhardt, Ber. 22, 1017 (1889).

äther umkrystallisiert, gelbliche Nadeln und gibt eine rote Eisenchloridreaktion. Es ist bereits von Lampe und Milobedzka¹⁾ hergestellt worden.

Einwirkung von Borfluorid auf Säureanhydride

Einwirkung von Borfluorid auf Essigsäure-anhydrid

Diacetessigsäure-anhydrid-borfluorid,



In 102 g Essigsäure-anhydrid (1 Mol.) wurde unter Kühlung mit Eis-Kochsalzmischung Borfluorid bis zur Sättigung eingeleitet, wobei 93 g Borfluorid, entsprechend 1,37 Mol. aufgenommen wurden. Schon während des Einleitens scheidet sich die Borfluoridverbindung krystallinisch ab. Nach dem Stehen über Nacht wurden die Krystalle von dem orange gefärbten Öl auf einer Glassinternutsche abgesogen und durch Waschen mit Äther von der Mutterlauge befreit. Es wurden 62 g der rein weißen Borfluoridverbindung des Diacetessigsäure-anhydrids vom Schmp. 194—195° unter teilweiser Zersetzung erhalten.

Filtrat und Waschäther liefern bei der Destillation 76 g Borfluorid-essigsäure vom Sdp.₁₁ 62°. Sie ist allerdings noch mit etwas Borfluorid-ätherat (vom Waschäther) verunreinigt, von dem sie sich durch Destillation nicht vollständig trennen läßt. Aus dem Destillationsrückstand wurden noch insgesamt 13 g der Borfluoridverbindung des Diacetessigsäure-anhydrids erhalten, so daß die Gesamtausbeute an dieser Verbindung 75 g beträgt, was 79,2% d. Th. entspricht.

Bei einem Versuch, bei dem das Essigsäure-anhydrid mit der fünffachen Menge Tetrachlorkohlenstoff verdünnt wurde, wurden aus 51 g Essigsäure-anhydrid 42,9 g der Borfluoridverbindung des Diacetessigsäure-anhydrids erhalten, entsprechend einer Ausbeute von 90,64%. Da die nebenher entstehende Borfluorid-essigsäure in Tetrachlorkohlenstoff unlöslich ist, trennt sich in diesem Falle das Reaktionsgemisch beim Einleiten von Borfluorid in 2 Schichten. Die Verarbeitung und Reinigung des Reaktionsproduktes wird dadurch erschwert, so daß die Ver-

¹⁾ Ber. 46, 2298 (1913).

dünnung mit Tetrachlorkohlenstoff trotz der etwas günstigeren Ausbeute für die präparative Darstellung der Molekülverbindung nicht zu empfehlen ist.

Die Borfluoridverbindung des Diacetessigsäure-anhydrids ist in reinem Zustande gegen Luftfeuchtigkeit auffallend beständig und raucht nicht an der Luft. Sie ist unlöslich in Chloroform, Äther und Ligroin, leicht löslich in Aceton. Zum Umkrystallisieren eignen sich Eisessig, Essigsäure-anhydrid, Nitrobenzol und ein Gemisch von Essigester und Äther. Bei langsamer Krystallisation erhält man die Verbindung in Form glänzender Blättchen vom Schmp. 195—196° unter teilweiser Zersetzung.

0,1020, 0,1170 g Subst.: 0,1144, 0,1300 g CO₂; 0,0323, 0,0346 g H₂O. —
0,1360, 0,1336 g Subst.: 0,6692, 0,6602 g PbClF.

C₁₂H₁₄O₇B₃F₃ Ber. C 30,41 H 2,98 F 36,11
Gef. „ 30,59, 30,30 „ 3,60, 3,31 „ 35,73, 35,88

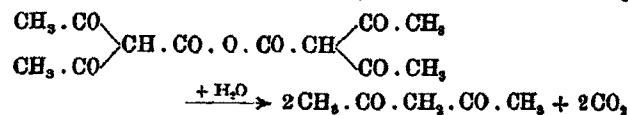
Molekulargewichtsbestimmung in Eisessig

20,94 g Eisessig; 0,0776, 0,1496, 0,1736 g Subst.: $d = 0,03^{\circ}$, 0,058°, 0,074°.

Mol.-Gew. Ber. 473,6 Gef. 482, 486, 487

Spaltung der Molekülverbindung beim Erwärmen mit Wasser

Beim Erwärmen mit Wasser oder Alkohol zerfällt die Borfluoridverbindung des Diacetessigsäure-anhydrids in Kohlendioxyd und Acetylaceton entsprechend der Gleichung:



Das Acetylaceton wurde durch seinen Siedepunkt (136°), eine Verbrennung und durch eine Analyse des Kupfersalzes identifiziert.

Zur Sicherstellung der für die Molekülverbindung angegebenen Formulierung wurde die Menge des abgespaltenen Kohlendioxyds und die Menge des gebildeten Acetylacetons bestimmt.

0,3824, 0,5106 g Subst.: 0,0726, 0,0948 g CO₂.

Ber. CO₂ 18,58 Gef. CO₂ 18,98, 18,57

Zur Bestimmung des gebildeten Acetylacetons wurden 10 g Diacetessigsäure-anhydrid-borfluorid mit 100 ccm Wasser unter Rückfluß bis zur vollständigen Zersetzung gekocht, und das entstandene Acetylaceton mit Wasserdampf abdestilliert, bis ein Tropfen des Destillats mit Eisenchlorid keine Färbung mehr gab; dann wurde mit überschüssiger Kupferacetatlösung versetzt, mit Natriumacetat abgestumpft und 6 Stunden stehen gelassen. Das ausgefallene Kupfersalz des Acetylacetons wurde abgesogen, mit Wasser gewaschen und bei 110° getrocknet. Erhalten wurden 4,255 g Kupfersalz entsprechend 3,254 g Acetylaceton. Filtrat und Waschwasser wurden vereinigt, mineral-sauer gemacht und 300 ccm abdestilliert. Dieses Destillat wurde mit einer Lösung von salzsaurem p-Nitrophenylhydrazin versetzt und das ausgefallene Mono-p-nitrophenylhydrazon des Acetylacetons¹⁾ abgesogen, mit Wasser gewaschen und über Chlorcalcium getrocknet. Erhalten 1,25 g entsprechend 0,532 g Acetylaceton. Aus 10 g Diacetessigsäure-anhydrid-borfluorid wurden demnach erhalten 3,786 g Acetylaceton gleich 89,6% d. Th. Für alle anderen möglichen Formulierungen errechnet sich eine Ausbeute von weit über 100%.

Einwirkung von Borfluorid auf Propionsäure-anhydrid

65 g Propionsäure-anhydrid wurden bei 0° mit Borfluorid gesättigt, wobei 44 g Borfluorid aufgenommen wurden. Das Reaktionsprodukt ist ein viscoses, dunkelbraunes Öl, das auch in Eis-Kochsalzmischung nicht erstarrt. Es wurde mit einer Lösung von 136 g krystallisiertem Natriumacetat in 200 ccm Wasser versetzt und mit Wasserdampf destilliert, bis das Destillat keine Eisenchloridreaktion mehr gab. Das Destillat und der Rückstand wurden ausgeäthert, der Äther mit Bicarbonatlösung gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und abgedampft. Der mit Wasserdampf flüchtige Anteil lieferte beim Fraktionieren 7 g Diäthylketon vom Sdp. 101—102° = 24,4% d. Th. Schmelzpunkt des Semicarbazons 137—138°.

Der nach dem Abdestillieren des Diäthylketons verbleibende Rückstand lieferte 2,58 g rohes as-Dipropionyläthan,

¹⁾ Dasselbe ist bisher noch nicht beschrieben; es bildet aus Amylalkohol gelbe Krystallnadeln vom Schmp. 103°.

$(C_2H_5 \cdot CO)_2CH \cdot CH_3$ vom Sdp.₁₅ 74—134°. Bei nochmaliger Destillation siedete die Hauptmenge bei 95—100° unter 10 mm. Die Ausbeute an Diketon betrug im günstigsten Falle 11,2% d. Th. Mit Eisenchlorid liefert das Diketon eine intensiv rote Färbung. Durch Schütteln mit ammoniakalischer Kupferlösung wurde ein graugrünes Kupfersalz gewonnen, das aus einer Mischung von Chloroform und niedrig siedendem Petroläther umkrystallisiert, bei 172—174° schmilzt. Beim Erhitzen im Vakuum sublimiert das Kupfersalz unter Bildung von graugrünen, moosartigen Krystallen. Zur Kupferbestimmung wurde die Substanz mit Oxalsäure überschichtet und vorsichtig verglüht.

0,0978 g Subst.: 0,1964 g CO₂, 0,0674 g H₂O. — 0,1190 g Subst.: 0,0278 g CuO.

$C_{16}H_{26}O_4Cu$	Ber. C 55,53	H 7,60	Cu 18,88
	Gef. „ 54,77	„ 7,71	„ 18,86

Einwirkung von Borfluorid auf n-Buttersäure-anhydrid

79 g n-Buttersäure-anhydrid wurden bei 0° mit Borfluorid gesättigt, wobei 40 g Borfluorid aufgenommen wurden. Das dickflüssige, dunkelbraune Reaktionsprodukt wurde, nachdem es nach eintägigem Stehen im Eisschrank nicht erstarrte, mit einer Lösung von 102 g krystallisiertem Natriumacetat in 200 ccm Wasser versetzt und mit Wasserdampf destilliert. Der mit Wasserdampf flüchtige Anteil lieferte bei der fraktionierten Destillation 25 g Di-n-propylketon vom Sdp. 142—148°, entsprechend 65,8% d. Th. Schmelzpunkt des Semicarbazons 132°.

Der nach dem Abdestillieren des Di-n-propylketons verbleibende Rückstand (2,7 g) siedete bei 100—108° unter 10 mm und stellt das 1,1-Dibutyryl-propan, $(C_3H_7 \cdot CO)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_3$, dar. Die Ausbeute an Diketon beträgt maximal 6,2% d. Th. Es liefert mit Eisenchlorid eine intensiv rote Färbung und mit ammoniakalischer Kupferlösung ein graugrünes Kupfersalz, das nach dem Umkrystallisieren aus einem Gemisch von Chloroform und niedrig siedendem Petroläther den Schmp. 167—168° zeigte. Durch Sublimation im Vakuum steigt der Schmelzpunkt auf 171—172°.

0,1788 g Subst.: 0,4038 g CO₂, 0,1466 g H₂O. — 0,1920 g Subst.: 0,0240 g CuO.

$C_{22}H_{38}O_4Cu$	Ber. C 61,41	H 8,91	Cu 14,79
	Gef. „ 61,60	„ 9,17	„ 14,53

Einwirkung von Borfluorid auf Isobuttersäure-anhydrid

Isolierung der Molekülverbindung



9,87 g Isobuttersäure-anhydrid wurden bei 0° mit Borfluorid gesättigt, wobei 5,5 g aufgenommen wurden. Aus dem dunkelbraunen, öligen Reaktionsprodukt schied sich die Borfluoridverbindung über Nacht beim Stehen im Eisschrank krystallinisch ab. Unter Feuchtigkeitsausschluß wurde auf einer Glassinterutsche abgesogen, mit Anisol und Borfluorid-ätherat, zum Schluß einmal mit absolutem Äther gewaschen und das noch ätherfeuchte Produkt in den Exsiccator gebracht und über A-Kohle und Phosphorpenoxyd getrocknet. Es bildet farblose Krystalle, die an feuchter Luft rauchen und in wenigen Minuten in ein hellgelbes Öl übergehen. Auch im Vakuum-exsiccator hält sich die Substanz nur etwa 2 Stunden lang. Im zugeschmolzenen Röhrchen schmilzt sie bei 117—119° u. Zers. Die Analysenzahlen können angesichts der leichten Zersetzlichkeit der Verbindung naturgemäß nicht genau ausfallen.

0,1600 g Subst.: 0,2176 g CO₂, 0,0610 g H₂O. — 0,2050 g Subst.:
0,9328 g PbFCl. — 0,2194 g Subst.: 1,0036 g PbFCl.

C ₁₆ H ₂₈ O ₇ B ₃ F ₉	Ber. C 38,27	H 5,22	F 34,08
	Gef. „ 37,09	„ 4,26	„ 33,21, 33,04

Beim Erwärmen mit Wasser zerfällt die Molekülverbindung in Isobutyron und Kohlendioxyd; quantitativ durchgeführte Zersetzungen lieferten folgende Werte:

0,2486, 0,4544 g Subst.: 0,0408, 0,0740 g CO₂.
Ber. CO₂ 17,54 Gef. CO₂ 16,41, 16,28

Unter den Zersetzungsprodukten mit Wasser konnte keine Isobuttersäure nachgewiesen werden.

Aus dem Filtrat der Molekülverbindung ließ sich durch Destillation im Vakuum die in der vorangehenden Abhandlung beschriebene Borfluorid-isobuttersäure als farblose Flüssigkeit vom Sdp. 68—70° 15 mm isolieren.

0,0968 g Subst.: 0,3924 g PbFCl.

C ₉ H ₁₆ O ₄ BF ₃	Ber. F 23,26	Gef. F 21,93
---	--------------	--------------

Darstellung von Isobutyron

118,6 g Isobuttersäure-anhydrid wurden bei 0° mit Borfluorid gesättigt. Aufgenommen wurden 63 g Borfluorid. Das dunkelbraune, ölige Reaktionsprodukt wurde mit einer Lösung von 136 g krystallisiertem Natriumacetat in 300 ccm Wasser versetzt und mit Wasserdampf abdestilliert. Der mit Dampf flüchtige Anteil lieferte bei der Fraktionierung 46,5 g Isobutyron vom Sdp. 123—124°; Schmelzpunkt des Semicarbazons 153°. Die Ausbeute betrug 81,5% d. Th.

Anhang. Molekülverbindung aus Benzoylacetone und Borfluorid,



5 g Benzoylacetone wurden in 45 ccm Borfluoridätherat gelöst bzw. suspendiert. Nach kurzer Zeit schieden sich bereits Krystalle der Borfluoridverbindung des Benzoylacetons ab. Das Reaktionsgemisch wurde mit Borfluorid gesättigt, wobei 5,1 g aufgenommen wurden. Die abgeschiedenen Krystalle wurden abgesogen, mit absolutem Äther gewaschen und nach 3 stündigem Trocknen im Vakuumexsiccator zur Analyse gebracht. Die Krystalle sind außerordentlich hygroskopisch und spalten nach kurzem Stehen an der Luft Flußsäure ab.

0,2490, 0,2644 g Subst.: 0,8018, 0,8860 g PbFCl .

$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{BF}_3$ Ber. F 24,79 Gef. F 23,38, 24,33

¹⁾ Vgl. Morgan u. Tunstall, Journ. Chem. Soc., London 125, 1963 (1924).

28. 11

Die Viscosität, Oberflächenspannung und das capillariskopische Verhalten der ätherischen Öle

Von Arno Müller, Genf

Mit 42 Figuren

(Eingegangen am 20. August 1934)

Einleitung

Die ätherischen Öle sind jene Klasse von organischen Naturprodukten, die in ihrer Vielfältigkeit seit langem nicht nur wissenschaftlich, sondern auch technisch eine große Bedeutung erlangt haben. An ihrer Gewinnung, Untersuchung und Nutzbarmachung haben sich die besten Kräfte versucht. Parallel mit der Erkenntnis ihrer Zusammensetzung ging die Untersuchung der physikalischen Eigenschaften, die zur Festlegung sogenannter physikalischer Konstanten oder Kennzahlen führte, die in der Folgezeit für die Beurteilung der Reinheit der ätherischen Öle ungemein wichtig geworden sind. Insbesondere sind es drei Methoden, nämlich diese zur Bestimmung der Dichte, der Refraktion und der Polarisierung. Sie werden heute ganz allgemein angewandt und können als klassische Prüfungsverfahren bezeichnet werden. Mit ihnen lassen sich grobe Verfälschungen meistens ohne Schwierigkeiten nachweisen. Komplizierter wird die Untersuchung, wenn es sich um geschickte Streckungen der ätherischen Öle handelt, das sind Zusätze, die mit den natürlichen Komponenten der ätherischen Öle eine gewisse Verwandtschaft zeigen, d. h. ähnliche Dichte, Brechung und optische Drehung besitzen und entweder nur durch eine geübte Nase wahrgenommen oder durch eine genaue chemische Analyse nachgewiesen werden können. Es ergab sich deshalb von selbst, daß versucht wurde, andere physikalische Hilfsmittel zu ihrer Untersuchung heranzuziehen. Unter diesen finden sich zwei Methoden, die für meine Arbeiten von grund-

legender Bedeutung waren. Es sind dies Versuche zur Bestimmung der Viscosität und der Oberflächenspannung durch Ermittlung der Tropfenzahlen. Während erstere mehrfach¹⁾ ausgeübt und zur wiederholten Polemik herausgefordert haben, findet sich in der Literatur nur eine ältere Arbeit²⁾, die sich mit der Bestimmung der relativen Tropfenzahlen einiger ätherischer Öle befaßt, und die nicht weiter ausgewertet wurde.

Bei Beginn meiner eigenen Versuche ließ ich mich von der Voraussetzung leiten, daß Viscosität und Capillaraktivität im Zusammenspiel ihrer Erscheinungen als Prüfungsmethode Erfolg versprechen konnten.

Die ersten³⁾ von mir vorgenommenen Versuche ermutigten mich, in den danach folgenden Jahren die Untersuchung besonders methodisch auf eine exaktere Grundlage zu stellen, als dies bisher der Fall war. In einer nächstfolgenden Arbeit⁴⁾ wurde darüber eingehender berichtet. Aber erst das Studium der Capillaraktivitätsphänomene der ätherischen Öle⁵⁾ in Filterpapier und die exakte quantitative Messung derselben mittels einer eigens hierfür konstruierten Apparatur ermöglichen eine systematische Untersuchung, deren Ergebnisse u. a. die vorliegende Arbeit vermitteln wird.

Sie befaßt sich vor allem auch mit der bisher vereinzelt oder ungenügend bestimmten Viscosität und Oberflächenspannung der gebräuchlichsten ätherischen Öle.

Inwieweit diese neuen „Kennzahlen“ für die Beurteilung der ätherischen Öle von Wert sein können, wird am Schluß dieser Abhandlung erörtert werden.

Die Apparatur zur Bestimmung der Oberflächenspannung und Viscosität

Der früher für relative Messungen benutzte Apparat⁶⁾, der auf die Versuche zur Bestimmung der Oberflächenspannung

¹⁾ Vgl. die Literaturzusammenstellung bei A. Müller, dies. Journ. [2] 140, 56 (1934).

²⁾ Jeancard u. Satie, Bull. Soc. chim. III 25, 519 (1901); Ber. von Schimmel & Co. 1902 I, 83.

³⁾ A. Müller, Chem. Techn. Wochenschr. 1921, 346; „Riechstoff-industrie“ 1931, 127.

⁴⁾ A. Müller, dies. Journ. [2] 134, 158 (1932).

⁵⁾ A. Müller, dies. Journ. [2] 134, 160 (1932).

⁶⁾ Vgl. Anm. 3.

durch Ermittlung der Tropfenzahlen von Thomas Tate¹⁾ bezug nimmt, wurde, wie bereits bekannt gegeben, durch einen etwas modifizierten Stalagmometer nach J. Traube ersetzt. Dieser wurde so in ein Temperiergefäß eingebaut, daß nicht nur die Kugel der Pipette sondern auch die Capillare der gewünschten Temperatur ausgesetzt werden konnte. Hierzu benutzt man zweckmäßig entweder die frühere Anordnung oder gemäß Fig. 1 die einfachere, völlig ausreichende Konstruktion.

Als Zähigkeitsmesser entspricht der Apparat in dieser Ausführung etwa dem Ostwaldschen Viscosimeter. Seine Genauigkeit ist befriedigend, weil einerseits die Hagenbach - Couettsche Korrektur für die kinetische Energie unnötig ist und andererseits kann der Einfluß der verschiedenen Oberflächenspannung der ätherischen Öle deshalb nicht so groß sein, weil, wie von mir nachgewiesen ist, die Dynwerte der meisten ätherischen Öle sehr nahe beieinander liegen. Man kann deshalb unter den gegebenen Verhältnissen voraussetzen, daß der Ausfluß unter dem Druck einer mittleren Flüssigkeitssäule h stattfindet und die Höhe h praktisch konstant bleibt.

Bezeichnet man den mittleren Druck mit $h g \rho$, so kann man schreiben $\eta = C \rho T$. Hierbei ist T in unserem Falle die Ausflußzeit des Wassers, ρ die Dichte desselben und g die Beschleunigung der Schwerkraft. Der Viscositätskoeffizient einer zweiten Flüssigkeit von der Dichte ρ' ergibt sich dann aus der Formel $\eta' = \eta \frac{\rho' T'}{\rho T}$.

Nachprüfungen mit dem sehr genau arbeitenden Höppler-Viscosimeter haben ergeben, daß die erhaltenen Werte als Charakteristik für das betreffende ätherische Öl hinreichend genau sind.

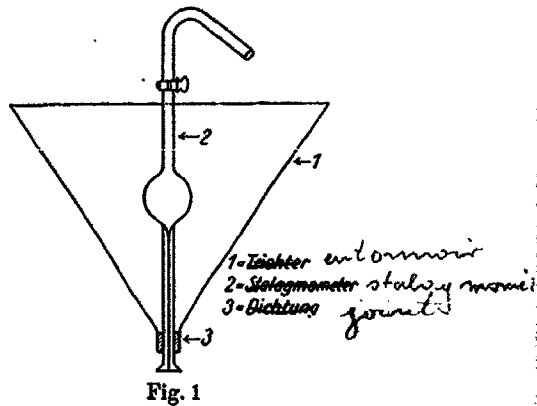


Fig. 1

¹⁾ Th. Tate, Phil. Mag. (4) 27, 176 (1864).

Die bei der Temperatur von 20° ermittelten Viscositätszahlen wurden auf Wasser = 1 bezogen. Da letzteres bei 20° die absolute Zähigkeit von 0,010046 Poise oder 1,0046 Zentipoise, also praktisch 1,00 Zentipoise hat, so geben die in Tab. 1 angeführten Viscositäten zugleich annähernd dieselben in Zentipoisen an.

Die kinematische Viscosität $\gamma = \frac{\eta}{D}$ (Dichte des äther. Öles) und die Fluidität $\frac{1}{\eta}$, die den reziproken Wert der absoluten Zähigkeit zum Ausdruck bringt, läßt sich aus den angegebenen Zahlen ohne weiteres berechnen.

Zur Verwendung gelangten 3 Capillarpipetten von etwa 4 cm Inhalt und mit verschiedenem Capillardurchmesser. Im folgenden mögen sie als Capillaren 1 (Durchmesser 0,42 mm), 2 und 2a (Durchmesser 0,48 mm) und 3 (Durchmesser 0,53 mm) bezeichnet werden.

Der verschiedene Durchmesser der Capillaren ist nicht so groß, daß die daraus resultierenden Fehler wesentlichen Einfluß auf die Endresultate der Viscosität hätten. Bekanntlich werden derartige Störungen dann merkbar, sobald es sich um Flüssigkeiten mit einem hohen spezifischen Gewicht und einer verhältnismäßig geringen Viscosität handelt, denn die Fehler sind abhängig von dem Quotienten $\frac{d^2(\text{Dichte})}{\eta}$. Die erhaltenen Werte liegen für solche Fälle zu hoch. — Die Länge und die Weite der verwendeten Capillaren waren so bemessen, daß mit wenigen Ausnahmen eine genügend lange Durchflußzeit gewährleistet war, also die Wirkung der Gravität praktisch neutralisiert wurde. Im übrigen läßt sich die Verschiedenheit der Capillaren durch die Formel $Q = C \frac{d^3 p^1}{l}$ kontrollieren. In dieser bedeutet:

Q = das in der Zeiteinheit durchgeflossene Volum,
 C = eine Konstante, d = Durchmesser,
 l = Länge der Röhren und p = Druck.

Für die gleichzeitige Ermittlung der Oberflächenspannung durch Zählen der Tropfen bei gleicher Volumina ist der

¹⁾ Vgl. auch E. Hatschek, Die Viscosität der Flüssigkeiten, Dresden 1929, S. 8.

erwähnte Apparat ebenfalls brauchbar. Allerdings dürfen, wie weiterhin ausgeführt ist, einige Vorsichtsmaßnahmen nicht außer acht gelassen werden.

In Tab. 1 finden sich sowohl die relativen Tropfenzahlen (T_r) für gleiche Volumina der ätherischen Öle, wie auch deren exakten Oberflächenspannungswerte γ in Dyn/cm ausgedrückt, berechnet nach der Formel $72,8 \cdot d \cdot \frac{T_r(\text{H}_2\text{O})}{T_r(\text{Öl})}$, in welcher be-

72,8 = Oberflächenspannung des Wassers in Dyn/cm bei 20°,

d = Dichte des ätherischen Öls bei 20°,

T_r = Tropfenzahlen.

Hierzu sei folgendes bemerkt: Die Messungen mit der Capillare 3 ergaben Dyn-Werte, die sehr nahe denjenigen liegen, die mittels des Präzisions-Capillarimeters nach Kassel¹⁾ erhalten wurden. Dagegen ergaben die Capillaren 2 und 2a Abweichungen, bis zu 1,5 Dyn/cm höherliegende Werte. Bei Angabe der Oberflächenspannung des jeweiligen ätherischen Öls, gemäß Tab. 1, ist dies zu berücksichtigen.

Für Reinheitsbestimmungen sind die von mir bereits früher angegebenen Tropfenzahl-Einheiten ($T_r E$) berechnet, die unter Berücksichtigung der Viscosität anzeigen, wieviel Tropfen in 1 Minute durchschnittlich zum Ausfluß kommen. Der Quotient (Q_u) $\frac{T_r E(\text{Öl})}{T_r E(\text{H}_2\text{O})}$ ist wichtig bei Verwendung von Capillaren mit verschiedenen Durchmessern. Die Berücksichtigung der Dichten ist bei dieser Berechnung überflüssig.

Die absolute Reinhaltung der Capillaren ist eine *conditio sine qua non*. Zur Eichung mit frisch destilliertem Wasser müssen sie vorher mit einer Lösung von Chromsäure in Schwefelsäure behandelt und sorgfältig durch Waschen mit Wasser von der Säure befreit werden.

Die Abtropffläche der Capillaren muß absolut fettfrei sein und die Tropfen müssen von einer völlig benetzten Fläche abreißen. Der obere Rand derselben wird bei einer jedesmaligen Bestimmung mit Filtrierpapier abgetrocknet, da sonst erhebliche Fehler²⁾ entstehen können. Für die Untersuchung der hier erwähnten ätherischen Öle wurden die Capillaren ein

¹⁾ Vgl. auch J. Gingold, „Die Chemische Fabrik“ 1927, 1489.

²⁾ Vgl. auch H. Junker, Kolloid-Ztschr. 52, 231 (1930).

jedesmal mit reinem Alkohol ausgiebig gewaschen und durch einen angesaugten Luftstrom getrocknet. Alle Öle wurden vorher durch faserfreies Filtrierpapier¹⁾ gegeben.

Das Capillariskop und seine Anwendung

Unter Capillariskop wird von mir ein Apparat²⁾ bezeichnet, mit dem man das Ausbreiten der ätherischen Öle im Kreise quantitativ messen kann. Seine Beschreibung wurde bereits aus Prioritätsgründen früher³⁾ veröffentlicht. Zum besseren Verständnis möge derselbe und die Ausführung des Verfahrens noch einmal kurz besprochen werden.

Fig. 2 ist die als „Stalagmometer“ bekannte Tropfencapillare, die je nach dem Grade der Viscosität des zu untersuchenden ätherischen Öles in den früher genannten Dimensionen hergestellt wird. Für die meisten der ätherischen Öle war Capillare 1 ausreichend.

Zwecks Untersuchung wurde das Öl durch einen faserfreien Papierfilter filtriert, in die Kugel der Tropfencapillare mit Hilfe eines Gummiballes oder eines einfachen Gummischlauches eingesogen und der Capillarausfluß oberhalb der Abtropffläche mit Filtrierpapier abgetrocknet.

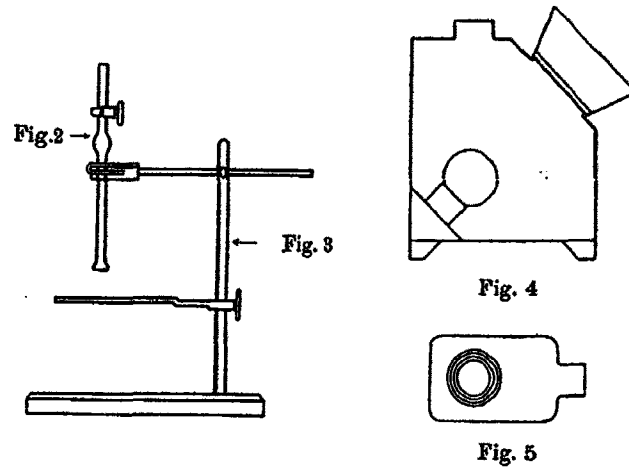
Die Capillare wird alsdann in ein eigens hierfür hergerichtetes Stativ (Fig. 3) so eingespannt, daß sie senkrecht in die Mitte eines Rahmens zeigt, welcher zur Aufnahme des Capillarpapiers bestimmt ist. Das Papier selbst wird erst dann aufgelegt, sobald die ersten Tropfen sich von dem Capillarrohr abgelöst haben. Der nächste dann in Frage kommende Tropfen wird auf die Mitte des Capillarpapiers aus einer Höhe von etwa 1,5–2 cm auffallen gelassen und bei seinem Auftreffen sofort die Stoppuhr in Gang gesetzt. Sobald 2 Tropfen sich auf dem Papier befinden, dreht man den beweglichen Rahmen zur Seite und läßt zunächst die Flüssigkeit sich ganz einziehen. Ist dies geschehen, so wird das Papier, um übermäßige Verdunstung zu vermeiden, in eine Küvette eingestellt, die am Boden einige mit dem zu untersuchenden Öl getränkte Papierschnitzel enthält. Dies ist aber nur dann nötig, wenn es sich um ein leicht flüchtiges Öl handelt. — Danach wird der Beleuchtungskasten (Fig. 4) vorbereitet. Zeigt die Stoppuhr etwa 4 Minuten, so wird das Capillarpapier aus der Küvette herausgenommen und nach Aufklappen des Rahmens auf die Beleuchtungsscheibe des Kastens aufgelegt und mit dem Kreismesser (Fig. 5) bedeckt. Die günstige Einstellung des Kreises ergibt sich spielend nach einigen ausgeführten Versuchen. Je

¹⁾ Mit Filter Nr. 575 der Firma Schleicher & Schüll, Düren (Rheinland).

²⁾ Der durch D.R.G.M. geschützte Apparat wird von der Firma C. Gerhardt in Bonn in den Handel gebracht.

³⁾ A. Müller, dies. Journ. [2] 134, 158 (1932).

nach der Struktur des Papierses und auch Art des Öles verbreiten sich die Tropfen meist ziemlich gleichmäßig kreisrund, des öfteren auch oval. Durch die Anordnung der Meßscheibe, welche erlaubt, das sich kontinuierlich ausbreitende Tropfenbild an vier verschiedenen Stellen ohne Schwierigkeiten schnell zu messen, werden im Durchschnitt gut übereinstimmende Resultate erhalten. Man notiert die Kreismesser durch von



5 zu 5 Minuten, und zwar bis zu einer Maximalzeit von 60 Minuten und bis zu einem Kreisdurchmesser von 7 cm. Die Glühlampe wird nur bei der Ablesung eingeschaltet, um keine unnötige Erwärmung des Kastens zu verursachen. Die Innentemperatur beträgt während der Messungen für gewöhnlich 20—24°.

Zum Zwecke der graphischen Auswertung werden am einfachsten als Abszisse die Zeiten t und als Ordinate die Kreisdurchmesser d angegeben. Als „Standardöl“ wird reinster Iso-Amylalkohol verwendet, der Korrekturen für vergleichende Kurven ermöglicht, die durch Filtrierpapier von abweichender Norm erhalten werden.

Wasser ist für diese Zwecke nicht geeignet. Trotz der hohen Oberflächenspannung desselben werden anormale Kurven¹⁾ erhalten. Erklärt dürfte diese Erscheinung nur dadurch werden, daß es die Capillarräume des Filtrierpapiers durch Erweichung (Quellung) der Cellulosewände deformiert. Seine Wirkung ist, wie in vielen anderen Fällen, auch hier als nivellierend zu bezeichnen.

¹⁾ A. Müller, Dies. Journ. [2] 134, 166 (1932).

Tabelle 1

In dieser bedeutet:

 d_{20}° = Dichte bei 20°, T_s = gefundene Tropfenzahl, γ = Oberflächenspannung in Dyn/cm, $V_{sec}^{20^{\circ}}$ = gefundene Viscosität in Sekunden, η = spezifische Viscosität, bezogen auf Wasser von 20° = 1, $T_s E_{rel.}$ = durchschnittliche, relative Tropfenzahl, welche angibt, wieviel Tropfen in 1 Minute zum Ausfluß kommen, Qu = Quotient von $\frac{T_s E_{rel.} (\text{ätherisches Öl})}{T_s E_{rel.} (\text{Wasser})}$.

Die „Wasserwerte“ für die Capillaren 2, 2a und 3 sind folgende:

Capillare	T_s	$V_{sec}^{20^{\circ}}$	$T_s E_{rel.}$
2	32	185	10,38
2a	32	240	8,00
3	27	85	19,06

Capillare	Ätherisches Öl	d_{20}°	T_s	γ	$V_{sec}^{20^{\circ}}$	η	$T_s E_{rel.}$	Qu
2	Anisöl, span.	0,9860	64	35,9	535	2,852	7,18	0,6917
2a	Anisöl, russ.	0,9810	65	35,2	689	2,818	5,66	0,7075
2	Angelicaöl (Samen)	0,8700	68	29,8	287	1,349	14,22	1,3700
2	Angelicaöl (Wurzeln)	0,9000	71	28,5	361	1,758	11,80	1,1370
2	Bergamottöl, Reggio	0,8828	72	28,6	437	2,086	9,88	0,9518
2	Bergamottöl, dest. 70° ¹⁾ (aus unreifen Früchten)	0,8680	72,5	27,9	678	3,183	6,48	0,6195
2	Bergamottöl, dest. (80°)	0,8648	72,5	27,8	490	2,346	8,88	0,8555
2	Bergamottöl, „Nero“ (aus vorzeitig abgefallenen Früchten)	0,8860	74,5	27,7	832	3,984	5,37	0,5173
3	Baldrianöl	0,9664	69,0	27,5	1265	14,382	8,27	0,1716
2	Basilicoöl, Comores	0,9613	68,5	33,8	259	1,346	15,40	1,4840
3	Bayöl, St. Thomas	0,9700	69,5	32,8	413	4,715	10,09	0,5294
2	Bittermandelöl, natürl.	1,0600	60,5	40,8	510	2,923	7,12	0,6838
2a	Bittermandelöl, künstl. (Benzaldehyd)	1,0480	60	40,7	335	1,462	10,74	1,3480
2a	Boldoblätteröl	0,9360	75	29,1	967	3,772	4,65	0,5814
2	Öl von Calaminta Nepata, ital.	0,9274	68	31,8	557	2,794	7,00	0,6744
3	Canangaöl, Java	0,9295	63	28,5	748	3,183	5,05	0,2650
3	desgl.	0,9190	68,5	28,0	885	9,570	4,30	0,2256
3	Canangaöl, Java, rect.	0,9031	62	28,2	502	5,337	7,41	0,3888
2	Cardamomenöl	0,9459	75	29,4	987	5,047	4,56	0,4393
2	Cajeputöl, grün	0,9200	73,5	29,2	688	3,148	7,00	0,6744
2a	Cajeputöl, weiß	0,9170	75	28,2	810	3,095	5,56	0,6950

¹⁾ Sogen. „Essence distillée 70°“ bzw. „80°“.

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Capillare	Ätherisches Öl	d_{20}°	T	γ	$V_{\text{sec}}^{20^{\circ}}$	η	$T, E_{\text{rel.}}$	Q_u
8	Cassiaöl, s. Zimtöl, chin.	0,9406	63	29,3	908	10,050	4,16	0,2182
3	Cedernholzöl, amerik.	0,9373	61,5	30,0	970	10,700	3,80	0,1994
	(afrikan.)							
2 a	Cedernblätteröl, amerik.	0,8900	73,5	23,2	742	2,752	5,94	0,7425
2 a	Cedratöl, ital.	0,8700	72	23,2	445	1,618	6,18	0,7725
2	Citronenöl, ital. (maschinengepreßt)	0,8588	68,5	29,2	257	1,193	16,00	1,5420
2	desgl.	0,8580	67,5	29,6	245	1,136	16,53	1,5925
2	Citronenöl, ital. (handgepreßt)	0,8548	67,5	29,5	237	1,094	17,09	1,6465
2	desgl.	0,8554	68	29,3	230	1,063	17,74	1,7090
2	desgl.	0,8550	66,5	29,9	230	1,155	17,35	1,6720
2	Citronellöl, Java	0,8896	71	29,2	1137	5,467	3,75	0,3613
2	Citronellöl, Ceylon	0,9000	78	23,7	946	4,602	2,37	0,2383
3	Citronellöl, Java	0,8870	62	27,7	532	5,549	6,99	0,3667
3	Copaivabalsamöl, para Copaivabalsamöl, ost- ind. (s. Gurjunbalsamöl)	0,9000	62,5	23,3	816	3,640	4,60	0,2414
2	Corianderöl	0,8706	72,5	23,0	745	3,506	5,70	0,5491
2	Cubebenöl	0,9180	73,5	23,9	703	3,470	6,27	0,6041
2	Cuminöl	0,9166	68	31,4	347	1,720	11,76	1,1390
2 a	Cypressenöl	0,8780	72,5	23,2	517	1,887	8,41	1,0550
2	Dillöl, ind.	0,9560	71	31,4	495	2,558	8,55	0,3237
2	Edeltannenöl, Tiroler	0,8684	70,5	23,7	332	1,558	12,74	1,2270
3	Elemöl	0,9000	64	27,2	390	4,129	9,85	0,5163
2	Estragonöl, franz.	0,9466	68	32,4	360	1,842	11,33	1,0960
2	Eucalyptusöl, austr. (75% Eucalyptol)	0,9198	74,25	23,3	498	2,476	8,95	0,3622
2	Eucalyptusöl, span. (68% Eucalyptol)	0,9159	29,4	29,0	521	2,530	8,46	0,3150
2	Eucalyptusöl, span. (70—75% Eucalyptol)	0,9152	74,5	23,6	498	2,464	8,97	0,3642
2	Eucalyptusöl, span. (80—85% Eucalyptol)	0,9150	74	23,3	535	2,646	8,30	0,7996
2	Eucalyptusöl, „Dives“ (80% Piperitone)	0,9362	66,5	32,3	344	4,271	4,72	0,4547
2	Fenchelöl, bitter	0,9030	69,5	30,3	328	1,601	12,71	1,2250
2	Fenchelöl, süß	0,9792	66	34,5	510	2,700	7,76	0,7476
2	Fichtennadelöl, Tiroler	0,8752	70,5	23,9	352	1,660	12,01	1,1157
2	Fichtennadelöl, sib.	0,9049	74,0	23,5	645	3,160	6,89	0,6638
2 a	Fichtennadelöl, jap.	0,8843	74,5	27,7	519	1,913	8,60	1,0775
2 a	Galbanumöl	0,8965	72,5	23,3	560	2,092	7,77	0,9713
3	Geraniumöl, alger.	0,8954	63	27,5	582	6,131	6,50	0,3410
2	Geraniumöl „Bourbon“ desgl.	0,8941	71,5	29,1	1027	4,964	4,17	0,4013
2	desgl.	0,8868	71	29,1	935	4,482	4,55	0,4384
3	Gingergrasöl, ind.	0,9152	64,5	27,4	523	5,631	7,40	0,3882
2	Geraniumöl „Rosat“, ital.	0,8962	73	23,6	1022	4,593	4,28	0,4123
3	Gurjunbalsamöl	0,9210	68,5	23,5	797	3,640	4,78	0,2508

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Capillare	Ätherisches Öl	d_{20}°	T_s	γ	V_{20}° sec	η	$T_s E_{rel}$	Q_u
2	Helichrysumöl	0,8980	70,5	29,7	587	2,850	7,20	0,6986
2 a	Hopfenöl	0,8720	71	28,6	1083	3,944	3,98	0,4913
3	Ingweröl	0,8800	62,5	27,2	461	4,773	8,14	0,4271
3	Kamillenöl, deutsches	0,9340	66	27,8	1997	21,92	1,98	0,1040
2	Kiefernadelöl, Tiroler	0,8652	71,5	28,2	282	1,222	16,37	1,5770
2 a	Kirschlorbeeröl	1,0460	60,5	40,3	478	2,084	7,6	0,9500
2	Krauseminzöl, amer.	0,9250	68,5	31,5	464	2,320	8,86	0,8350
2 a	Kümmelöl, roh	0,9120	69	30,8	450	1,710	9,20	1,1500
2	Kümmelöl, rektif.	0,9080	67	31,6	300	1,472	13,40	1,2910
2	Lavendelöl, franz. (45,9% Linalylacetat)	0,8869	74,5	27,7	649	3,111	6,92	0,6667
2	Lavandinöl, franz.	0,8876	73,5	28,1	736	3,532	6,00	0,5780
2	Latschenkieferöl, Tirol.	0,8594	69	29,0	280	1,301	14,80	1,4260
2	Lemongrasöl, Mayotte	0,9050	65,5	32,2	486	2,378	8,08	0,7784
2 a	Lemongrasöl, Madagascar	0,8905	67,5	30,7	706	2,620	5,74	0,7171
2	Lemongrasöl, Côte d'Yvoire	0,8904	66	31,4	633	3,047	6,25	0,6021
2	Lemongrasöl, indisches	0,9040	66	31,9	697	3,404	5,68	0,5472
2	Linaloöl, Brasilien	0,8697	75,5	26,8	1340	6,302	3,38	0,3256
2	Linaloöl, Cayenne (mâle)	0,8764	74	27,6	1351	6,398	3,29	0,3170
3	Linaloöl, Cayenne (femelle)	0,8730	66	26,0	590	6,060	6,71	0,3522
2	Linaloöl, japan. desgl. (92% Linalol)	0,8810	74	27,7	925	4,405	4,80	0,4624
2	Liebstocköl	0,8888	66	26,3	463	4,814	8,55	0,4486
2	Limetteöl, westind.	0,8752	69	29,6	305	1,443	13,57	1,3070
2 a	Lorbeerblätteröl	0,9210	75,5	28,4	772	2,963	5,86	0,7325
2	Lorbeerblätteröl, dalmatin.	0,9180	74	28,9	549	2,725	8,12	0,7823
2	Macisöl, franz.	0,8886	72	28,7	380	1,3253	11,37	1,0954
2 a	desgl.	0,9000	73	28,7	477	1,7888	9,18	1,1475
2	Majoranöl, kult., franz.	0,8943	72,5	28,7	610	2,949	7,09	0,6880
2	Majoranöl „Sylvestre“ span.	0,9170	73,5	29,1	632	2,420	6,98	0,6722
2	Mandarinenöl, ital.	0,8536	64	31,1	226	1,043	17,00	1,6380
2	Mandarinenöl, span.	0,8524	63,5	29,0	214	0,986	19,20	1,8500
3	Melissenöl, deutsch.	0,8942	62	27,9	431	4,480	8,63	0,4528
3	Möhrensamenöl	0,9030	64	27,3	445	4,728	8,63	0,4528
2 a	Muskateller-Salbeiöl	0,8984	74,5	29,1	359	3,215	5,10	0,6975
2	Myrthenöl, span.	0,9117	73,5	28,9	447	2,203	9,64	0,9287
2 a	Myrthenöl, franz. (etwas älter)	0,9140	76	28,0	754	2,872	6,05	0,7563
3	Nelkenöl (87% Eugenol)	1,0450	64	31,6	768	9,442	5,00	0,2623
3	Nelkenöl, Madagaskar (94—95% Eugenol)	1,0683	64	32,3	968	12,16	3,96	0,2078
3	Nelkenstielöl (95,4% Eugenol)	1,0566	64	31,9	1013	12,59	3,79	0,1989

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Capillare	Ätherisches Öl	d_{20°	T_s	γ	$\nu_{20^\circ}^{20^\circ}$	η	$T_s E_{rel.}$	Q_v
2	Nelkenblättersöl (98% Eugenol)	1,0566	73	83,7	1722	9,718	2,54	0,2447
3	Nelkenblättersöl (93% Eugenol)	1,0566	64,5	31,3	800	9,826	4,84	0,2539
2	Neroliöl, Bigarade, ital.	0,8756	72	28,4	781	3,696	5,53	0,5328
2	desgl., franz.	0,8900	70	29,6	626	3,012	6,71	0,6464
2	Niaouliöl	0,9120	74,5	28,5	626	3,086	7,14	0,6879
2	Nigellaöl	0,9080	68,5	30,8	608	2,977	6,76	0,6518
2	Orangenöl, süß, ital.	0,8669	68	29,7	288	1,346	14,16	1,3640
2	Orangenöl, süß, afrikan.	0,8546	68,5	29,1	232	1,072	17,70	1,7050
2 a	Orangenöl, süß, californ.	0,8550	68,5	29,1	262	0,934	15,68	1,9800
2 a	Orangenöl, bitter, ital.	0,8540	68,5	29,1	279	0,933	14,73	1,8420
2	Orangenöl, ital., aus grünen Früchten	0,8498	67,5	29,3	208	0,955	19,47	1,8760
2	Orangenöl, süß, japan.	0,8540	67,5	29,5	230	1,062	17,60	1,6960
2	Origanumöl, dalm.	0,9350	72,5	30,7	867	4,386	5,00	0,4817
2	Opopanaxöl	0,8912	70	29,7	817	3,936	5,14	0,4952
2 a	Olibanumöl	0,8840	75	27,5	498	1,834	9,04	1,1800
3	Palmarosaöl, ind.	0,8860	62	27,6	704	7,338	5,28	0,2770
2 a	Pastinacöl	0,8700	73	27,8	686	2,487	6,39	0,7980
3	Patschouliöl	0,9631	— ¹⁾	—	—	21,039 ²⁾	—	—
2 a	Petersilienöl aus Samen	1,1730	80	31,2	1185	5,298	4,05	0,5062
2	Petitgrainöl, Paraguay	0,8844	73	28,1	719	3,437	6,09	0,5867
2	Petitgrainöl, Comores	0,8579	70,5	28,4	357	1,656	12,13	1,1880
3	Perubalsamöl	1,1100	66	32,5	1922	25,100	2,07	0,1086
3	Pfefferöl, Cayenne (alt)	0,9368	64	28,3	923	10,173	4,16	0,2183
2	Pfefferöl, Cayenne	0,8974	70,5	29,7	1014	4,919	4,17	0,4017
3	Pfefferminzöl, amerik.	0,9076	66,5	26,4	783	3,361	5,09	0,2671
2	Pfefferminzöl, roh, ital.	0,9076	75	28,2	1433	7,195	3,14	0,3025
3	Pimentöl	1,0370	63,5	31,6	687	3,381	5,54	0,2907
3	Pinoil, austr.	1,0414	59	34,1	527	6,457	6,71	0,3520
2	Poleyöl, span.	0,9400	67	32,7	498	2,531	8,07	0,7774
2	Rautenöl, span.	0,8286	66,5	29,0	444	1,989	8,98	0,8651
2	Rosmarinöl, franz.	0,9042	73	28,9	569	2,781	—	—
2	Rosmarinöl, span. („Altitude“)	0,9043	72	29,3	542	2,650	7,70	0,7418
2	Rosmarinöl, span.	0,9056	73	28,9	570	2,790	7,97	0,7678
2	Rosmarinöl, dalmat.	0,9048	74,5	28,3	562	2,749	7,68	0,7399
	Sandelholzöl, ostind.	0,9741	— ¹⁾	—	—	188,600 ²⁾	7,95	0,7659
	Sandelholzöl, austral. ¹⁾							
	Sandelholzöl, westind. ¹⁾							
	Salbeiöl, span. (siehe Majoranöl „Sylvestre“)							

¹⁾ Infolge der hohen Viscosität war die Bestimmung von T_s nicht möglich. Die nach anderen Methoden ermittelten Werte γ und η dieser Öle werden später bekannt gegeben.

²⁾ Bestimmt mit dem Höppler-Viscosimeter; vgl. auch A. Müller, dies. Journ. [2] 140, 56 (1934).

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Capillare	Ätherisches Öl	d_{20}°	T_s	γ	$V_{\text{sec}}^{20^{\circ}}$	η	$T_s E_{\text{rel.}}$	Qu
2 a	Sadebaumöl	0,9200	74,5	28,8	675	2,588	6,62	0,8275
2 a	Sassafrasöl	1,071	74	33,7	555	2,476	8,00	1,0000
3	Scharfgarbenöl	0,9120	65	27,1	838	8,987	4,65	0,2443
2 a	Senföl, natürl.	1,0160	66	35,9	169	0,716	28,43	2,9290
2	Senföl, künstl.	1,0160	65	36,4	130	0,714	30,00	2,8900
3	Shiuöl (Ho-öl)	0,8530	66	25,0	622	6,243	6,36	0,3370
3	desgl.	0,8840	67	25,9	630	6,552	6,38	0,3348
2	Spiköl, franz.	0,9096	73,5	28,8	987	4,607	4,70	0,4528
2	Spiköl, span.	0,9191	73,5	29,1	1042	5,177	4,23	0,4075
2	Sternanisöl, chin.	0,9872	65	35,4	550	2,985	7,09	0,6330
2 a	Tannenzapfenöl, Tiroler	0,8484	68,5	28,9	222	1,018	18,95	1,7336
2 a	Thujaöl	0,920	74	29,0	708	2,714	6,27	0,7538
3	Thymianöl, franz. (40% Thymol)	0,9816	65,5	27,5	678	7,431	5,83	0,3059
2	desgl. (12% Thymol)	0,8748	73,3	27,7	306	1,447	14,31	1,3790
2	Thymianöl, span. (25—30% Thymol)	0,9038	72	29,2	583	2,862	7,40	0,7129
2	Thymianöl, span. (40—45% Thymol)	0,9248	73,5	29,3	849	4,244	5,20	0,5010
3	Thymianöl, span. (65—70% Thymol)	0,9448	66	27,7	816	9,071	4,85	0,2545
2 a	Verbenaöl, Grasse Vetyveröl, Java ¹⁾ Vetyveröl, Bourbon ¹⁾	0,9110	73	29,1	1276	4,844	3,43	0,4288
2 a	Wachholderbeeröl	0,8730	74	27,5	591	2,150	7,51	0,9388
2	Weinhefenöl, deutsch. (hellgrün)	0,8850	71	29,0	650	3,110	6,55	0,6310
2	Weinhefenöl, deutsch. (moosgrün)	0,8810	71	28,9	672	3,201	6,34	0,6108
3	Wermutöl, amer.	0,9200	66	26,9	332	3,594	11,96	0,6275
2	Wintergreenöl, nat.	1,1792	69	29,8	493	3,142	8,40	0,8093
2	Wintergreenöl, künstl.	1,1820	68,5	40,5	511	3,265	8,04	0,7746
3	Wurmsamenöl, amer.	0,9230	62	28,8	895	4,299	9,72	0,5100
2	Ylang-Ylangöl, Nossi-Bé (EZ ²⁾ = 145,1]	0,9491	69,5	32,0	622	3,190	6,70	0,6456
3	Ylang-Ylangöl, Comores (EZ = 68,9)	0,9203	62	28,7	783	8,478	4,78	0,2508
3	Ylang-Ylangöl, Comores (EZ = 151,5)	1,0009	65,5	29,5	980	11,540	4,01	0,2104
3	Ylang-Ylangöl, Comores (EZ = 66,8)	0,9241	62	28,8	622	6,763	5,98	0,3138
3	Ylang-Ylangöl, Comores (EZ = 106,7)	0,9340	61,5	29,4	874	4,110	9,86	0,5173
3	Ylang-Ylangöl, Comores (EZ = 161,7)	0,9231	63,5	23,1	475	5,153	8,01	0,4203
2	Ysopöl	0,9318	72	30,1	757	3,782	6,75	0,6503
2	Zimtöl, Ceylon	1,0270	65,5	36,8	1003	5,568	3,91	0,3767
2	Zimtöl, China	1,0820	65	38,0	1854	10,650	2,10	0,2028

¹⁾ Vgl. Anm. 1, S. 177.²⁾ EZ = Esterzahl.

Die capillare Ausbreitung der ätherischen Öle in Filtrierpapier

Nach der auf S. 172 beschriebenen capillariskopischen Methode sind von mir an den für die Bestimmung der Oberflächenspannung und Viscosität nötig gewordenen ätherischen Ölen auch deren capillariskopisches Verhalten untersucht worden.

Die im folgenden verzeichneten Capillarbilder sind geordnet gemäß der botanischen Gruppenzugehörigkeit der ätherischen Öle. Als Grundlage diente das System von Engler¹⁾, wie es auch in dem bekannten Werk von Gildemeister „Die ätherischen Öle“ Anwendung gefunden hat.

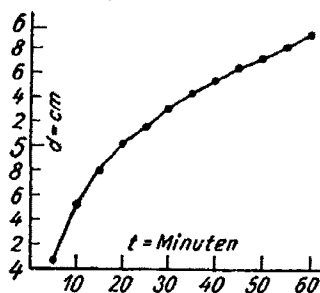


Fig. 6. Iso-Amylalkohol

Für die Tropfenzuteilung wurde in den meisten Fällen das Stalagmometer 1 benutzt; für viscosere Öle das Stalagmometer 3. Immer wurden nur zwei Tropfen des ätherischen Öls zur Untersuchung gebracht.

Als Capillarpapier diente das Erzeugnis Nr. 598 der Firma Schleicher & Schüll in Düren (Rheinland).

Die Temperatur im Beleuchtungskasten betrug für alle Messungen 22—24°.

In den nächstfolgenden Figuren wurden alle Kurven auf das Stalagmometer 1 bezogen. Die Abszisse der Capillarbilder geben die Zeit (t) in Minuten an, die Ordinaten die Kreisdurchmesser (d) in Zentimetern.

Als Standardöl wurde reiner Isoamylalkohol²⁾ gewählt, dessen capillariskopisches Kurvenbild aus der vorstehenden Fig. 6 ersichtlich ist.

¹⁾ A. Engler, Syllabus der Pflanzenfamilien, Berlin.

²⁾ Erzeugnis der Firma Schering-Kahlbaum, Berlin.

Abteilung Embryophyta Siphonogama

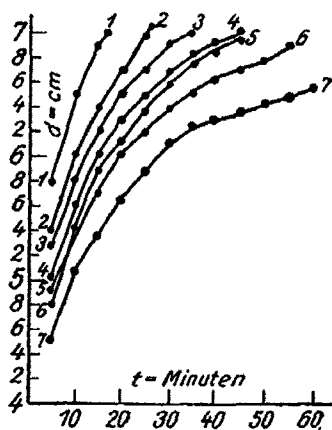


Fig. 7 Familie Pinaceae

1. Tannenzapfenöl, Tirol.
2. Latschenkieferöl, Tirol.
3. Edeltannenöl, Tirol.
4. Kiefernadelöl, Tirol.
5. Fichtennadelöl, Tirol.
6. Fichtennadelöl, japanisch.
7. Fichtennadelöl, sibirisches

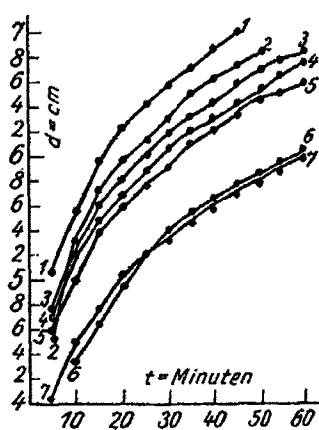


Fig. 8

1. Thujaöl (von *Thuja occidentalis*).
2. Cedernblätteröl, amerik.
3. Cypressenöl, deutsch.
4. Sadebaumöl.
5. Wacholderbeeröl.
6. Cedernholzöl, Atlas.
6. Cedernholzöl, amerik.

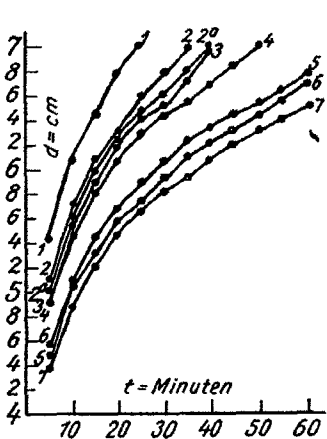


Fig. 9 Familie Gramineae

1. Lemongrasöl, Mayotte.
2. Lemongrasöl, Côte d'Yvoire.
- 2a. Lemongras, japan.
3. Lemongrasöl, ind.
4. Citronellöl, Ceylon.
5. Citronellöl, Java.
6. Gingergrasöl, ind.
7. Palmarosaöl, indisches

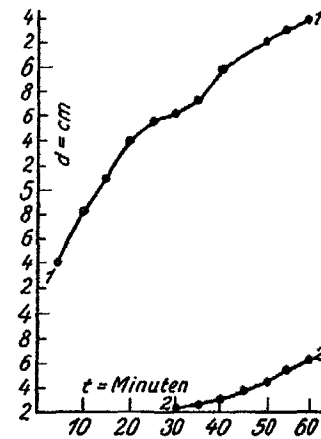


Fig. 10 Familie Zingiberaceae

1. Cardamomenöl, indisches
2. Ingweröl

Familie Piperaceae

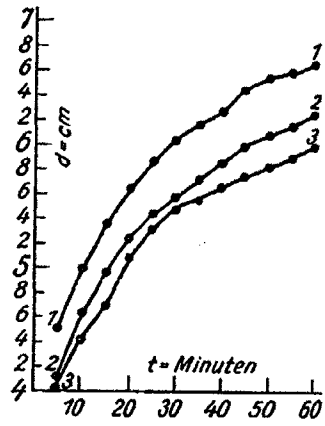


Fig. 11

1. Pfefferöl (unbekannter Herkunft)
2. Cubebenöl
3. Pfefferöl, Cayenne

Familie Moraceae

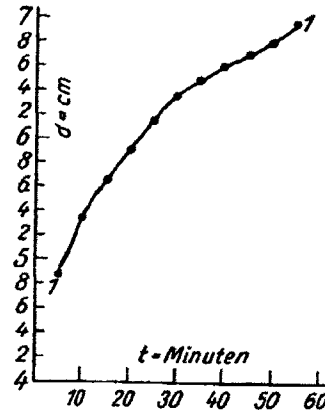


Fig. 12

1. Hopfenblütenöl, deutsches

Familie Santalaceae

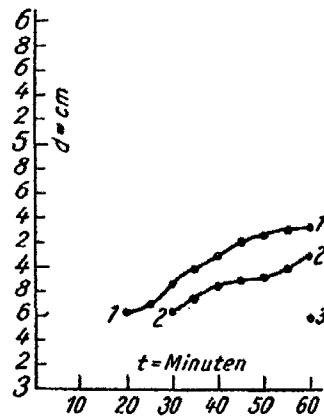


Fig. 13

1. Sandelholzöl, ostindisches
2. Sandelholzöl, australisches
3. Sandelholzöl, westindisches

Familie Ranunculaceae

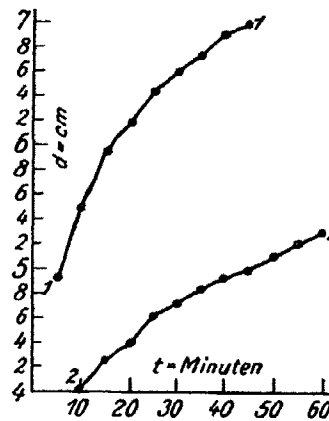


Fig. 14

1. Nigellaöl
(Von *Nigella damascena*)
2. Liebstocköl

Familie Magnoliaceae

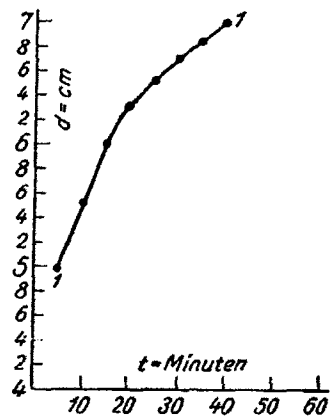


Fig. 15
1. Sternanisöl, chinesisches

Familie Anonaceae

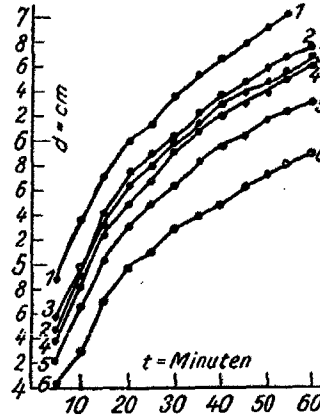


Fig. 16
1. Ylang-Ylangöl, Comores (EZ¹) = 106,65). 2. Ylang-Ylangöl, franz. Kolon. (EZ = 66,8). 3. desgl. (EZ = 161,7). 4. Ylang-Ylangöl, Nossi-Bé (EZ = 145,1). 5. Ylang-Ylangöl, franz. Kolon. (EZ = 66,9). 6. desgl. (EZ = 151,5)

Familie Anonaceae

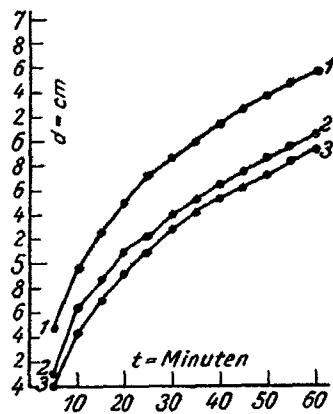


Fig. 17
1. Canangaöl, Java, rektif.
2. Canangaöl, Java, Handelsprod.
3. Canangaöl, Java, Importprod.

Familie Myristicaceae

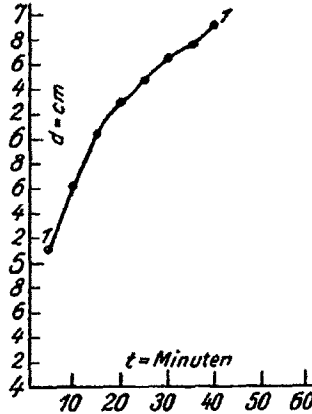


Fig. 18
1. Muskatnußöl, rektif. (Macisöl)

¹) EZ = Ester-Zahl.

Familie Monimiaceae

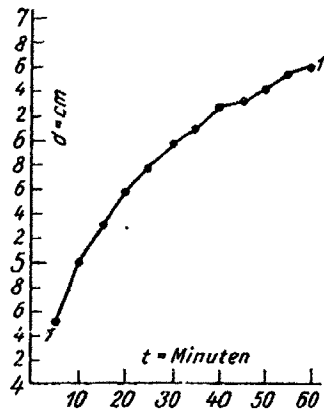


Fig. 19
1. Boldoblätteröl

Familie Lauraceae

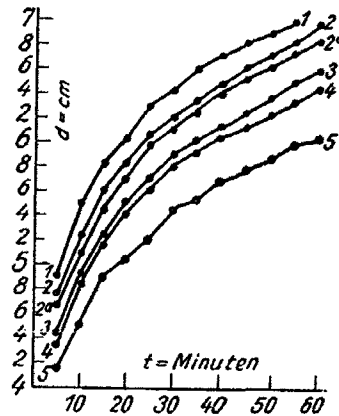


Fig. 20
1. Sassafrasöl. 2. Lorbeeröl aus Blättern. 2a. Lorbeeröl aus Blättern, dalmat. 3. Zimtöl, Ceylon. 4. Zimtöl, China. 5. Shiu(Ho-)öl, Japan

Familie Rosaceae

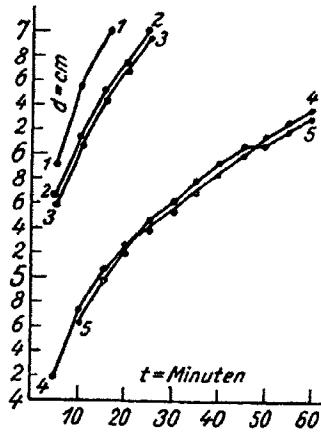


Fig. 21
1. Bittermandelöl, künstl. (Benzaldehyd)
2. Bittermandelöl, natürl. [hyd]
3. Kirschchlorbeeröl
4. Rosenöl, flüssig, bulgar.
5. Rosenöl, bulgar. (mehr stearoptenhaltig)

Familie Cruciferae

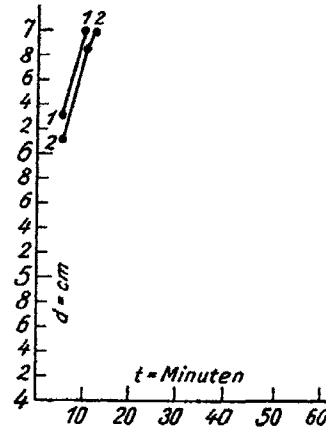


Fig. 22
1. Senföl, natürliches
2. Senföl, künstliches (Allylsenföl $\text{CH}_2 : \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N} : \text{CS}$)

Familie Leguminosae

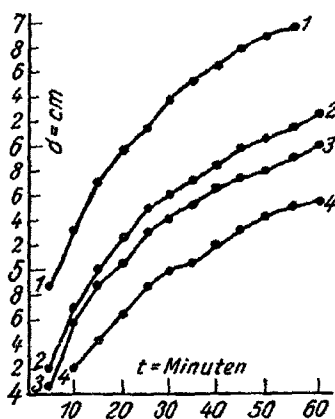


Fig. 23

1. Copaivabalsamöl, para. 2. Gurjunbalsamöl oder 3. Copaivabalsamöl, ostind. (älter). 4. Perubalsamöl

Familie Geraniaceae

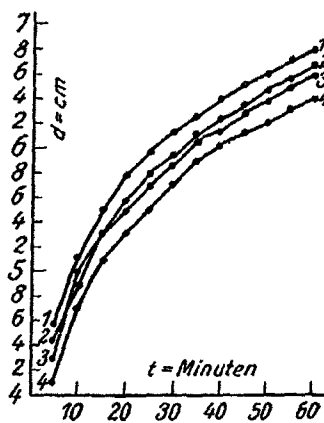


Fig. 24

1. Geraniumöl, Bourbon. 2. Geraniumöl „Rosato“, ital. 3. Geraniumöl, Algerien. 4. Geraniumöl, Bourbon

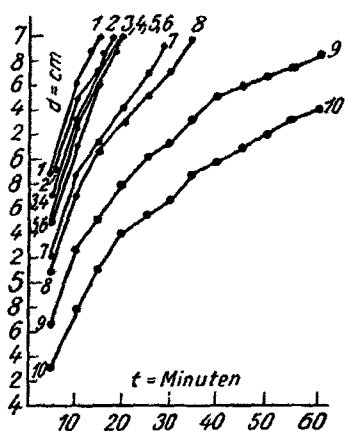


Fig. 25. Familie Rutaceae

1. Orangenöl, süß, aus grün. Früchten. 2. Mandarinöl, ital. 3. Orangenöl, süß, afrikan. 4. Citronenöl, ital. handgepreßt. 5. Orangenöl, süß, japan. 6. Orangenöl, süß, ital. (älter). 7. Bergamottöl, Reggio. 8. Bergamottöl, „distillée“ 80°. 9. desgl. 70°. 10. Bergamottöl „noire“

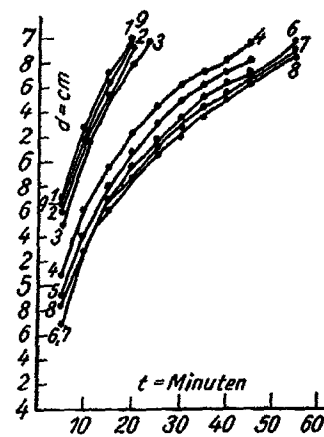


Fig. 26. Familie Rutaceae

1. Orangenöl, süß, californ. 2. Mandarinöl, span. handgepr. 3. Limetteöl, westind. u. Rautenöl, span. 4. Petitgrainöl, Comores. 5. Neroliöl „Bigarade“, ital. 6. desgl., franz. 7. Cedratöl, ital. (unt. Vorbehalt der Reinheit). 8. Petitgrainöl, Paraguay. 9. Orangenöl, bitter, italienisches

Familie Burseraceae

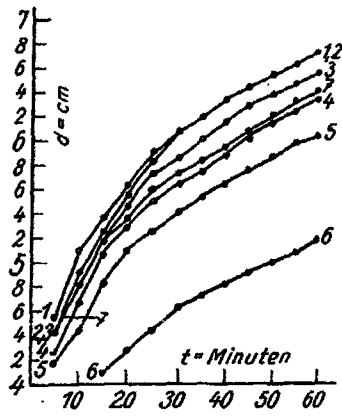


Fig. 27

1. Linaloöl, japan. 2. Linaloöl, brasil. 3. Opoponaxöl. 4. Linaloöl, Cayenne. 5. Olibanumöl. 6. Myrrhenöl. 7. Elemiöl

Familie Vitaceae

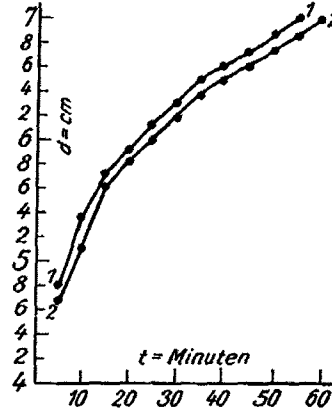


Fig. 28

1. Weinhefenöl, hellgrün, deutsches 2. Weinhefenöl, moosgrün, deutsches

Familie Myrtaceae

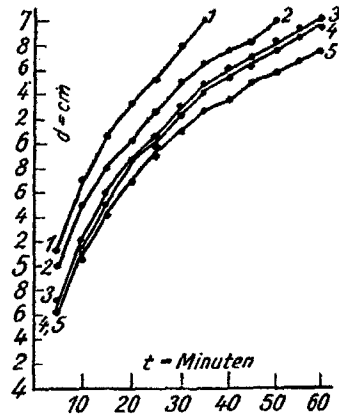


Fig. 29

1. Eucalyptusöl, „Dives“. 2. Eucalyptusöl, austral. 3. Eucalyptusöl, „Dives“. 4. Eucalyptusöl, span., 70—75%, Eucalyptol. 5. Eucalyptusöl, span., 65—75%, Eucalyptol. 6. Eucalyptusöl, span., 80—85%, Eucalyptol

Familie Myrtaceae

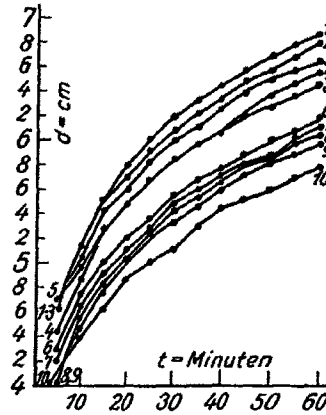


Fig. 30

1. Myrthenöl, span. 2. Cajeputöl, grün u. weiß. 3. Niaouliöl. 4. desgl. 5. Myrthenöl (älter), französ. 6. Bayöl von Pimenta acris. 7. Pimentöl. 8. Nelkenstielöl, 95% Eugenol. 9. Nelkenöl, Madagaskar, 94—95% Eugenol. 10. Nelkenblätteröl, 95% Eugenol

Familie Umbelliferae

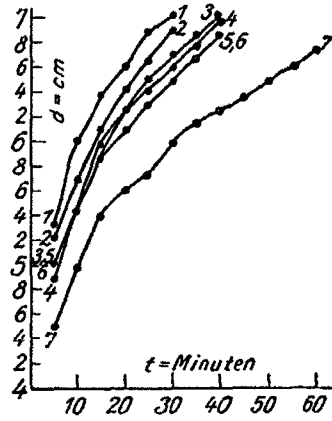


Fig. 31

1. Kümmelöl, rektif. und Cuminöl
2. Fenchelöl, bitter, spanisches und Anisöl, russisches
3. Anisöl, spanisches
4. Kümmelöl, rohes
5. Fenchelöl, süß, spanisches
6. Dillöl, indisches
7. Corianderöl

Familie Umbelliferae

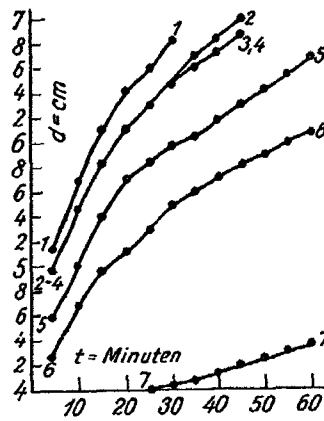


Fig. 32

1. Angelicaöl aus Samen
2. Pastinacöl
3. Galbanumöl
4. Angelicaöl aus Wurzeln
5. Möhrensamenöl von *Daucus carota*
6. Peteraliensamenöl
7. Sumbulöl

Familie Ericaceae

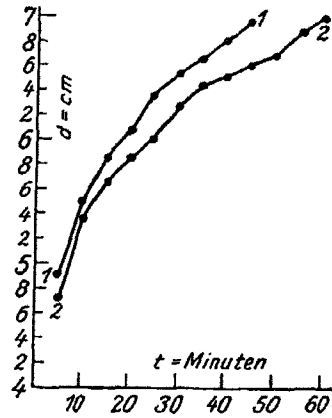


Fig. 33

1. Wintergreenöl, künstliches (Methylsalicylat)
2. Wintergreenöl, natürliches

Familie Verbenaceae

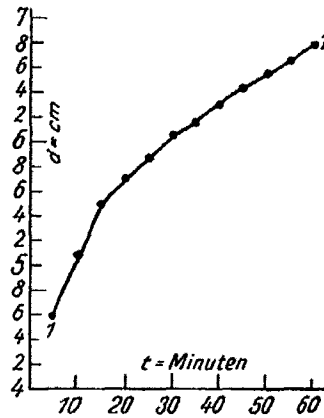


Fig. 34

1. Verbenaöl, französisches

Familie Labiatae

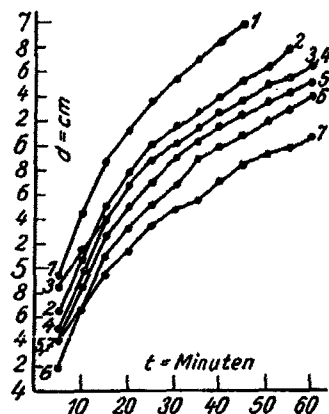


Fig. 85

1. Lavendelöl, franz., 46% Linalylacetat.
2. Lavandinöl, franz., 22,8% Linalylacetat.
3. Rosmarinöl, franz.
4. Rosmarinöl, „Altitude“, span.
5. Spiköl, span.
6. Spiköl, franz.
7. Rosmarinöl, dalmat.

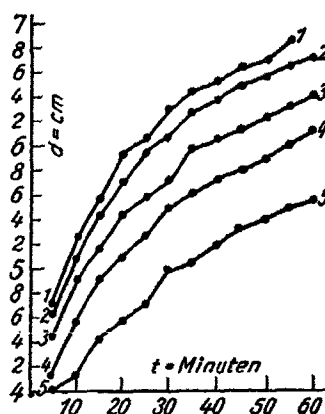


Fig. 86

1. Thymianöl, franz., 12% Thymol.
2. Thymianöl, span., 25–30% Thymol.
3. Origanumöl, dalmat.
4. Thymianöl, span., 40–45% Thymol.
5. Thymianöl, span., 65–70% Thymol.

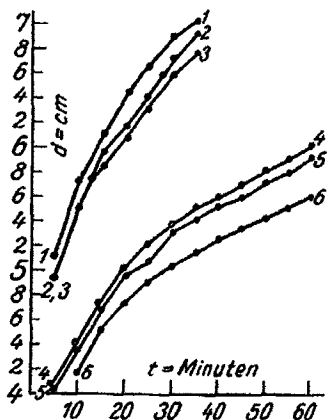


Fig. 87

1. Krauseminzöl, amer.
2. Poleyöl, span.
3. Öl von Calaminta nepata.
4. Pfefferminzöl, roh, ital., 55% Menthol (Piemonte), 26% Menthon.
5. Pfefferminzöl, amer. (59% Menthol, 20% Menthon).
6. Patschouliöl, „Atjeh“

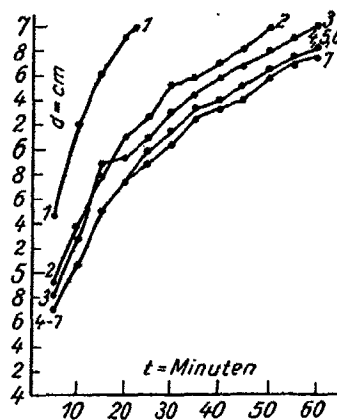


Fig. 88

1. Basilicumöl, Comores.
2. Ysopöl, franz.
3. Majoranöl, kultiv., franz.
4. Melissenöl, deutsch.
5. Majoranöl, „Sylvestre“, span.
6. Muskateller-Salbeiöl, franz.
7. Salbeiöl „Sylvestre“, span. (Majoranöl)

Familie Valerianaceae

Familie Compositae

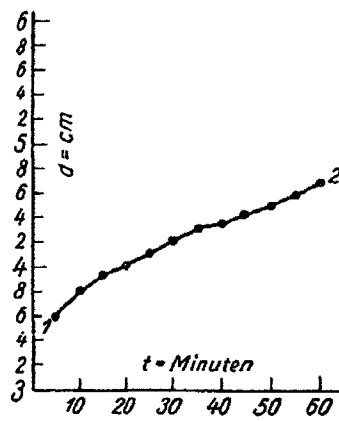


Fig. 39
1. Baldrianöl

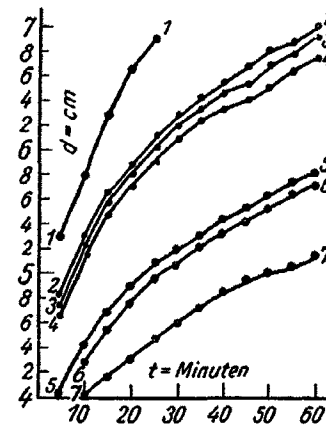


Fig. 40
1. Estragonöl, franz. 2. Wurmsamenöl, amer. 3. Helichrysumöl, dalmat. 4. Wermutöl, amer. 5. Schafgarbenöl. 6. Kamillenöl, marok. 7. Kamillenöl, deutsches

Speziellere Betrachtungen über die vorausgeschickten Ergebnisse

Die Viscosität der ätherischen Öle läßt sich unter Verwendung der η -Werte aus Tab. I statistisch wie folgt anordnen (vgl. Fig. 41).

Danach besitzt weitaus der größte Teil (etwa 86%) der ätherischen Öle eine Viscosität von 2—10 cp. Ein verschwindend geringer Teil liegt im Gebiet 0,5—1 cp. In dieses gehören Mandarinenöl, einige Orangenöle und das Senföl, deren Viscositäten geringer als die des Wassers sind.

Das Vorkommen von stärker viscosen (10—14 cp) bzw. hochviscosen (>21 cp) ätherischen Ölen ist in der Natur beschränkt. Zu diesen zählen hauptsächlich einige Rinden- und Holzöle, z. B. Cedernholzöle, Sandelholzöle, Perubalsamöl, Veityeröle u. a.

Im allgemeinen bestehen keine engeren Beziehungen zwischen Viscosität und Lokalisierung der ätherischen Öle in der Pflanze. Es geht jedoch aus den Untersuchungen hervor,

daß die Pflanze nur in vereinzelt Fällen ätherische Öle mit extrem gerichteter Viscosität produziert. In den meisten Fällen wird der „mittelflüssige“ Zustand des ätherischen Öls bevorzugt. Ähnliche Verhältnisse liegen auch bei der jetzt zu besprechenden Oberflächenspannung der ätherischen Öle vor.

Nach untenstehender Fig. 42 ist die Bevorzugung einer bestimmten Oberflächenspannung der ätherischen Öle durch die Pflanze noch offensichtlicher. Ich habe an anderer Stelle¹⁾ diese Erscheinung mit

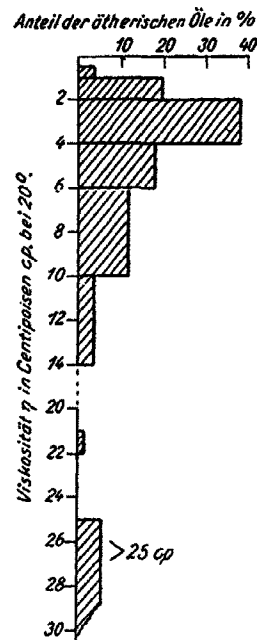


Fig. 41

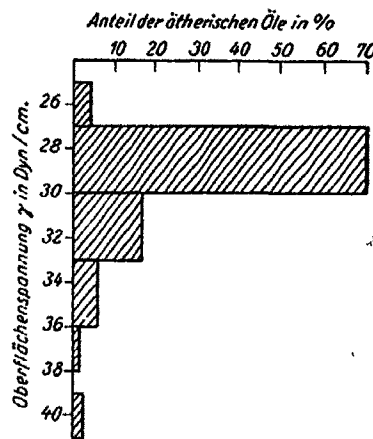


Fig. 42

„nivellierender Tendenz“ bezeichnet, d. h. das Protoplasma versucht eine über das erträgliche Maß veränderte Oberflächenspannung in irgendeiner Form zum Ausgleich zu bringen. Wie sie dies macht, ist von mir in der erwähnten Abhandlung ausführlich erörtert worden.

Der vorwiegend größte Teil der ätherischen Öle besitzt eine Oberflächenspannung (γ) von etwa 27—30 Dyn/cm. Extreme Erhöhung derselben ist nur bei einigen Ölen, wie Bittermandelöl, Kirschlorbeeröl und Wintergrünöl vorhanden, die in

¹⁾ A. Müller, Helvetica Chimica Acta, Vol. XVII, 1135 (1934).

der Pflanze erst nachträglich durch mehr einseitig gerichteten enzymatischen Einfluß von kurzer Dauer entstanden sind; also jene Öle, die vorwiegend nur einen Duftstoff mit ausgeprägt hoher Oberflächenspannung besitzen. Zwischen den ätherischen Ölen mit allgemeinen und hohen Oberflächenspannungswerten liegen noch solche (z. B. im Gebiet 30—38 Dyn/cm), bei welchen sich das Überwiegen von Bestandteilen mit ebenfalls hoher Oberflächenspannung bemerkbar macht (z. B. Zimtöl und Sassafrasöl).

Ätherische Öle mit relativ tiefer Oberflächenspannung, d. h. im Gebiet 25—27 Dyn/cm (z. B. Shiuöl, Linaloöle und Wermutöl), sind weniger zahlreich. Auch hier ist der überwiegend hohe Gehalt an einem Duftstoff, jedoch mit tiefer Oberflächenspannung, die Ursache dieser Erniedrigung.

Das capillare Verhalten der ätherischen Öle in Filtrierpapier wird bestimmt von folgenden hauptsächlichsten Faktoren:

1. Von der Oberflächenspannung der ätherischen Öle,
2. von der Viscosität der ätherischen Öle,
3. von der Temperatur¹⁾,
4. von der Adsorption der ätherischen Öle an die Papierfaser, und
5. von der Größe der Capillarräume des Filtrierpapiers.

Die Oberflächenspannung der meisten ätherischen Öle liegt, wie soeben erwähnt, in ziemlich engen Grenzen. Ihr Einfluß macht sich nur bei solchen ätherischen Ölen geltend, die eine geringe Viscosität haben. Im allgemeinen bestehen bei den letzteren keine engeren Beziehungen zwischen Oberflächenspannung und Viscosität. Letztere beeinflusst naturgemäß bei der capillariskopischen Messung die dynamischen Zeitwerte (Kurve) dominierend, so daß man von einer gewissen Symbasie mit den nach der Strömungsmethode erhaltenen Viscositätswerten sprechen kann. Deshalb ist auch der Einfluß der Temperatur von Bedeutung.¹⁾

¹⁾ Innerhalb von 5 Graden macht sich der Einfluß der Temperatur nur bei stark viscosen ätherischen Ölen geltend, so daß geringe Temperaturänderungen im capillariskopischen Bild praktisch ohne Bedeutung sind.

Von wesentlichem untergeordnetem Einfluß dürfte die Adsorption der ätherischen Öle an die Zellstofffaser des Papiers sein.

Ferner wird das Aufsteigen oder Ausbreiten von Flüssigkeiten in Filtrierpapier von der Größe seiner Capillarräume¹⁾ bestimmt. Eine möglichst gleichmäßige Struktur des Capillarpapiers ist somit erstrebenswert. Sämtliche in dieser Arbeit benutzten Capillarpapiere wurden mittels Iso-Amylalkohol als Standard kontrolliert.

Hieraus geht hervor, daß eine exakte mathematische Definition des capillariskopischen Phänomens schwierig ist. Nach liebenswürdiger Privatmitteilung von Herrn Dr. E. Lederer, Hamburg, könnte vielleicht zur Berechnung eine Fouriersche Differentialgleichung Erfolg versprechen. Für diesen Zweck wären die Tropfgewichte zu bestimmen. Als neuartige Charakteristik, vorzugsweise für die Praxis, genügt indes die vergleichende Darstellung von Capillaritätskurven, wie sie in den Figg. 7—40 angegeben sind.

Zuletzt mögen noch kurz einige Bemerkungen über den Wert der in dieser Arbeit angewandten Methoden für die Prüfung der ätherischen Öle auf ihre Reinheit erlaubt sein.

Hinsichtlich der Viscosität waren die Meinungen²⁾ schon früher geteilt, wohl deshalb, weil bei einigen Autoren das Ziel zu weit von dem möglichen Erreichbaren gesteckt wurde. Die Angabe exakter Viscositäten²⁾ ist meines Erachtens bedeutungsvoll für die Beurteilung von Alterungserscheinungen. Auch Verfälschungen mit Stoffen von artfremder Viscosität sind in manchen Fällen nachweisbar. Empfehlenswert wäre, den Wert η als physikalische Kennzahl für jedes ätherische Öl in der zukünftigen Literatur einzuführen.

Meine frühere Ansicht, daß allein die Oberflächenspannung wichtig für die Beurteilung von ätherischen Ölen sein kann, läßt sich nicht mehr aufrecht erhalten, weil, wie von mir nachgewiesen wurde, die Dyn-Werte zu nahe beieinander liegen. Dagegen ist eine Verknüpfung von Viscosität und Tropfenzahl nicht ohne praktische Bedeutung und der Quotient $(Q_u) \frac{T_s E_{rel.}}{T_s E(H_2O)}$,

¹⁾ Vgl. auch K. Schulze, Arch. f. Hyg. u. Bakt. 108, 198 (1932).

²⁾ A. Müller, dies. Journ. [2] 140, 56 (1934).

gemäß Tab. 1, ist für die Beurteilung der ätherischen Öle brauchbar.

Schließlich und endlich basiert ja auch die capillariskopische Methode auf der Funktion von Viscosität und der Oberflächenspannung der ätherischen Öle, zu welcher noch das Capillaritätsphänomen in Filtrierpapier hinzukommt.

Vor den beiden ersten Methoden verdient die capillarskopische Untersuchung den Vorzug, weil sie nur einige Tropfen Material und eine verhältnismäßig einfache Apparatur benötigt. Die Art der Darstellung ihrer Ergebnisse ist auch viel anschaulicher.

Bei dieser umfangreichen Arbeit unterstützten mich in entgegenkommender Weise durch Überlassung von Mustern reiner ätherischer Öle die Firmen: Usines de l'Allondon S.A. in La Plaine bei Genf, Adrian-Klein S.A. in Benicarlo (Spanien), Chem. Fabrik Naarden in Bussum (Holland), Polak & Schwarz in Zaandam (Holland), E. Reboul & Cie in Nimes (Frankreich), Schimmel & Co. in Miltitz bei Leipzig und Gebrüder Unterweger in Thal-Assling.

Allen sei an dieser Stelle mein verbindlichster Dank ausgesprochen.

Genf, den 18. August 1934.

¹⁾ Vgl. auch hierzu Anwendung derselben bei einer chemischen Problemstellung, z. B. A. Müller, *Helvetica chimica Acta*, Vol. XVII, 1231 (1934).

Mitteilung aus dem Institut für organische Chemie der Technischen
Hochschule Dresden

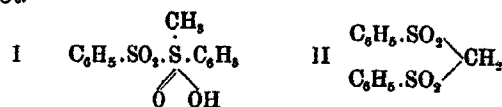
Über aromatische Sulfofluoride

Von Wilhelm Steinkopf und Rolf Hübner

III. Mitteilung

(Eingegangen am 11. September 1934)

In der II. Mitteilung¹⁾ ist gesagt worden, daß Benzolsulfofluorid mit Methylmagnesiumjodid neben Phenylmethylsulfon einen Körper der Formel $C_{13}H_{14}O_4S_2$ vom Schmp. 123 bis 124° bilde, der ein Kaliumsalz lieferte, das sich mit Jodmethyl verestern ließ. Dieser Körper wurde entsprechend der Formel I als Methylphenyl-[phenylsulfonyl]-sulfonsäure bezeichnet.



Inzwischen haben D. W. Cowie und D. T. Gibson²⁾ gezeigt, daß der Körper zwei H-Atome weniger besitzt und identisch ist mit dem beim Erscheinen der II. Mitteilung noch unbekanntem, von Shriner, Struck und Jorison³⁾ aus Methylendiphenyldisulfid mit Chromsäure dargestellten Methylendiphenyldisulfon der Formel II, eine Formel, die nicht ohne weiteres zu erwarten war.⁴⁾ Demnach müssen wir auch die

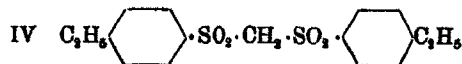
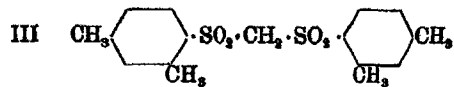
¹⁾ Dies. Journ. (2) 128, 63 (1930).

²⁾ Journ. Chem. Soc., London 1934, 46.

³⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 52, 2060 (1930).

⁴⁾ Die in der II. Mitteilung aus der Bildung dieser sogenannten tertiären Sulfonsäuren gezogenen Schlüsse über den Reaktionsverlauf zwischen Sulfofluoriden und Grignardkörpern sind daher nicht mehr aufrecht zu erhalten. Der Mechanismus der Bildung dieser Methylendiphenyldisulfon ist noch ungeklärt. Die einfachste Annahme wäre, daß primär

Körper, die wir neuerdings aus 1,3-Dimethylbenzol-4-sulfofluorid bzw. Äthylbenzol-4-sulfofluorid und Methylmagnesiumjodid erhalten haben, als Methylendi-[1,3-dimethylphenyl]-4,4'-disulfon bzw. Methylendi-[äthylphenyl]-4,4'-disulfon der Formeln III bzw. IV bezeichnen.

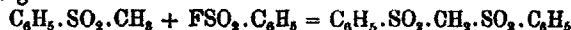


Auffallend bleibt aber noch immer, daß solche Körper nur aus Sulfofluoriden und nicht aus Sulfochloriden zu erhalten sind.

Mit Phenylmagnesiumbromid wurde aus Äthylbenzol-4-sulfofluorid das p-Äthylphenyl-phenylsulfon und aus 1,3-Dimethylbenzol-4-sulfofluorid das m-Xylyl-phenylsulfon vom Schmp. 87° erhalten. Ob dies mit dem von Beckurts und Otto¹⁾ beschriebenen, gelbgefärbten, daher vielleicht nicht ganz reinen vom Schmp. 80° identisch ist, wurde nicht untersucht.

Der ebenfalls in der II. Mitteilung angegebene, aus Toluol-2,4-disulfofluorid und Phenylmagnesiumbromid neben 2,4-Di-[phenylsulfon]-toluol erhaltene und als Toly-[2- oder 4-phenylsulfon]4- oder 2-diphenylsulfonsäure bezeichnete Körper der Zusammensetzung $\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{O}_4\text{S}_2$ ist nun seiner Konstitution nach auch fraglich geworden. Bei der Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid auf 1,3-Dimethylbenzol-2,4-disulfofluorid konnte jedenfalls nur 2,4-Di-[phenylsulfon]-1,3-dimethylbenzol der Formel V erhalten werden, während mit Methylmagnesiumjodid außer dem 2,4-Di-[methylsulfon]-1,3-dimethylbenzol der Formel VI²⁾ zwei fluorhaltige Körper

gebildetes Phenylmethylsulfon mit Benzolsulfofluorid entsprechend der Gleichung



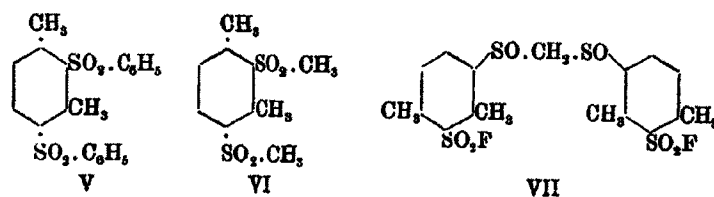
reagiert. Cowie u. Gibson haben sich darüber noch keine Vorstellung gebildet.

¹⁾ Ber. 11, 2069 (1878).

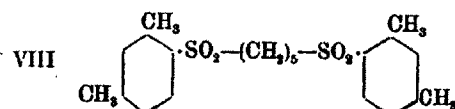
²⁾ A. a. O. S. 67.

³⁾ Pollak u. Schadler, Monatsh. Chem. 39, 129 (1918).

vom Schmp. 135 und 272° in sehr geringer, zu näherer Untersuchung nicht ausreichender Menge erhalten wurden, die beide etwa auf die Formel $C_{11}H_{18}O_6F_2S_4$ stimmende Analysenwerte gaben. Diese Formel ließe sich nach VII auflösen, sie ist jedoch keineswegs bewiesen.



Schließlich haben wir 1,3-Dimethylbenzol-4-sulfofluorid mit grignardiertem 1,5-Dichlorpentan zum Umsatz gebracht und dabei lediglich das 1,5-Di-[m-xylyl-4-sulfonyl]-pentan der Formel VIII erhalten.



Anschließend wird kurz über Sulfofluoride des m-Chlor- und m-Brombenzols berichtet.

Herrn Privatdozenten Dr. M. Boëtius sei für die Mikroanalysen herzlichst gedankt.

Die Versuche

Äthylbenzol-4-sulfofluorid

50 g Äthylbenzol in 6 Stunden zu 200 g Fluorsulfonsäure gegeben. Weitere 12 Stunden gerührt, mit Eis zersetzt, ausgeäthert und mit Sodalösung entsäuert. Der Ätherverdampfrückstand wird mit Wasserdampf destilliert, Übergehendes in Ätherlösung getrocknet und dann destilliert. Sdp. 124–125° bei 14 mm, 238–239° bei Atmosphärendruck. Ausbeute 74 g = 86% d. Th.

0,1001 g Subst.: 0,1872 g CO_2 , 0,0427 g H_2O . — 7,056 mg Subst.: 8,960 mg $BaSO_4$.

$C_8H_8O_2FS$	Ber. C 51,06	H 4,78	S 17,03
	Gef. „ 51,01	„ 4,77	„ 17,43
			13*

Überführung in Äthylbenzol-4-sulfamid: 4,2 g des Sulfonfluorids geben, im Druckgefäß 24 Stunden mit flüssigem Ammoniak behandelt, nach Auswaschen des Reaktionsproduktes mit Wasser 3,8 g = 91,9% d. Th. des Sulfamids, das nach fast verlustlosem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 109°, wie angegeben¹⁾, schmilzt.

4stündiges Erhitzen des Äthylbenzolsulfonfluorids mit der 4fachen Menge Fluorsulfonsäure bis auf 150° ergab kein Disulfonfluorid, sondern neben unverändertem Ausgangsprodukt geringe Mengen von bei 97,5 bis 98,5° schmelzendem p-Äthylphenyl-sulfon.

2-Nitroäthylbenzol-4-sulfonfluorid

10 g Äthylbenzol-4-sulfonfluorid werden unter Rühren bei 50° in ein Gemisch von 18 g rauchender Salpetersäure und 24 g konz. Schwefelsäure eingetragen. Ausgeschiedenes Öl wird nach 1 Stunde abgetrennt, mit heißem Wasser gewaschen und in Äther getrocknet. Siedepunkt des Ätherverdampfrückstandes 179° bei 15 mm.

0,1746 g Subst.: 9,2 ccm N (21°, 746 mm).

$C_8H_8O_4NFS$ Ber. N 6,00 Gef. N 6,00

Methylendi-[äthylphenyl]-4,4'-disulfon (Formel IV)

Angewandt 16 g Äthylbenzol-4-sulfonfluorid in 100 ccm Äther und 25 g Jodmethyl, 5 g Magnesium in 200 ccm Äther. Reaktion verlief bei Zimmertemperatur ohne wesentliche Temperatursteigerung. Die rote Ätherlösung wurde mit Wasserdampf destilliert, übergelassenes Öl mit Jodkaliumlösung gewaschen, in Äther mit Natriumsulfat getrocknet, Äther verjagt und die krystalline Masse auf Ton gegeben. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol Nadeln des Disulfons vom Schmelzpunkt 131°. Ausbeute 7,3 g = 24% d. Th.

4,423 mg Subst.: 9,380 mg CO_2 , 2,255 mg H_2O . — 5,334 mg Subst.: 7,145 mg $BaSO_4$.

$C_{17}H_{20}O_4S_2$ Ber. C 57,95 H 5,68 S 18,19
Gef. „ 57,84 „ 5,77 „ 18,39

Der Körper ist löslich in Alkohol, Äther und heißer Kalilauge, nicht löslich in Wasser.

¹⁾ Sempotowski, Ber. 22, 2664 (1889).

Äthylbenzol-4-sulfofluorid und Phenylmagnesiumbromid

Angewandt 16 g Brombenzol, 2,8 g Magnesium in 150 ccm Äther und 10 g Sulfofluorid in 150 ccm Äther. Reaktion wie oben. Nach Zersetzung, Ausäthern und Verjagen des Äthers wurde aus dem Rückstand mit Wasserdampf wenig unverbrauchtes Sulfofluorid abgeblasen. Der ölige Destillationsrückstand wurde in Äther getrocknet, eingeengt und mit Eis behandelt. Sich ausscheidende Substanz wurde auf Ton getrocknet und mehrmals aus Alkohol krystallisiert. Nadeln von p-Äthylphenyl-phenylsulfon vom Schmp. 91,5—92°. Ausbeute 4,2 g = 32% d. Th.

4,210 mg Subst.: 10,455 mg CO₂, 2,210 mg H₂O. — 6,068 mg Subst.: 5,715 mg BaSO₄.

C ₁₄ H ₁₄ O ₂ S	Ber. C 68,29	H 5,69	S 13,00
	Gef. „ 67,73	„ 5,87	„ 12,98

1,3-Dimethylbenzol-4-sulfofluorid und Methylmagnesiumjodid

Die Grignardlösung aus 25 g Jodmethyl, 5 g Magnesium und 100 ccm Äther wurde zu 10,5 g des Fluorids in 75 ccm Äther gegeben. Nach 1 Stunde schwachen Siedens wurde unter Eiskühlung zersetzt. Bildung eines Niederschlags und eines roten Öls, das sich in mehr Äther löste. Nach dem Verdampfen des Äthers wurde mit Jodkalium gewaschen. Der dabei resultierende Körper sowie die nicht in Äther gelösten Anteile gaben aus Alkohol 7,75 g = 39% d. Th. bei 155,5—156° schmelzendes Methylendi-[1,3-dimethylphenyl]-4,4'-disulfon (Formel III).

3,991 mg Subst.: 8,483 mg CO₂, 1,980 mg H₂O. — 4,398 mg Subst.: 5,965 mg BaSO₄.

C ₁₇ H ₂₀ O ₂ S ₂	Ber. C 57,95	H 5,68	S 18,19
	Gef. „ 57,97	„ 5,55	„ 18,62

1,3-Dimethylbenzol-4-sulfofluorid und Phenylmagnesiumbromid

Angewandt 20 g Brombenzol, 6 g Magnesium in 300 ccm Äther sowie 13 g Sulfofluorid. Verarbeitung wie oben. Nach Einengen des Äthers weiße Krystalle, die nach mehrmaligem

Umkrystallisieren aus Alkohol bei 87° schmelzen. Ausbeute an m-Xylyl-phenylsulfon 5,7 g = 33% d.Th.

0,1307 g Subst.: 0,3258 g CO₂, 0,0618 g H₂O. — 5,331 mg Subst.: 5,155 mg BaSO₄.

C ₁₄ H ₁₄ O ₂ S	Ber. C 68,20	H 5,60	S 13,00
	Gef. „ 67,98	„ 5,29	„ 13,20

1,3-Dimethylbenzol-2,4-disulfofluorid und Methylmagnesiumjodid

Angewandt 15 g Disulfofluorid in 200 ccm Äther und 25 g Jodmethyl, 5,4 g Magnesium in 150 ccm Äther.

Bei der Aufarbeitung wurde aus der Ätherlösung in sehr geringer Menge ein Krystallgemisch erhalten, aus dem durch mechanische Auslese fluorhaltige Nadeln gewonnen wurden, die, aus Alkohol krystallisiert, bei 135° schmolzen.

2,731 mg Subst.: 4,105 mg CO₂, 1,100 mg H₂O. — 1,774 mg Subst.: 3,320 mg BaSO₄.

C ₁₇ H ₁₈ O ₆ F ₂ S ₄	Ber. C 41,30	H 3,64	S 25,91
	Gef. „ 41,13	„ 4,52	„ 25,70

Beim Anskochen des ätherunlöslichen Teils mit Alkohol blieb ein Teil zurück, der aus heißem Aceton feinkristallin herauskam und bei 272° schmolz. Der Analyse nach scheint ein dem obigen polymerer Körper vorzuliegen. Bei Zugabe von wenig Alkali löste er sich in Alkohol spontan auf.

4,727 mg Subst.: 7,925 mg CO₂, 1,580 mg H₂O. — 4,737 mg Subst.: 9,045 mg BaSO₄.

C ₁₇ H ₁₈ O ₆ F ₂ S ₄	Ber. C 41,30	H 3,64	S 25,91
	Gef. „ 40,65	„ 3,75	„ 26,22

Aus dem Alkohol fielen beim Einengen feine, glänzende Nadeln von 2,4-Di-[methylsulfon]-1,3-dimethylbenzol (Formel VI) vom Schmp. 186,5°; angegeben 187°¹⁾.

4,840 mg Subst.: 8,105 mg CO₂, 2,320 mg H₂O. — 4,550 mg Subst.: 8,125 mg BaSO₄.

C ₁₀ H ₁₄ O ₄ S ₂	Ber. C 45,80	H 5,34	S 24,42
	Gef. „ 45,67	„ 5,36	„ 24,52

1,3-Dimethylbenzol-2,4-disulfofluorid und Phenylmagnesiumbromid

Angewandt 16 g Brombenzol, 2,6 g Magnesium in 100 ccm Äther und 12 g Sulfofluorid in 250 ccm Äther. Reaktion ver-

¹⁾ Pollak u. Schadler, a. a. O.

lief bei Zimmertemperatur. Der nach der Zersetzung ausfallende Niederschlag (7 g) schmolz nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 232—233°. Aus dem Äther konnten noch kleine Mengen desselben Körpers isoliert werden. Den Analysen nach liegt 2,4-Di[phenylsulfon]-1,3-dimethylbenzol (Formel V) vor.

0,1995 g Subst.: 0,4590 g CO₂, 0,0822 g H₂O. — 4,428 mg Subst.: 4,168 mg BaSO₄.

C ₂₀ H ₁₆ O ₄ S ₂	Ber. C 62,17	H 4,66	S 16,50
	Gef. „ 61,93	„ 4,61	„ 16,10

1,5-Di[m-xylyl-4-sulfonyl]-pentan (Formel VIII)

14,3 g 1,5-Dichlorpentan wurde in Äther mit 5 g Magnesium grignardiert und die Lösung langsam zu 42 g 1,3-Dimethylbenzol-4-sulfofluorid bei Zimmertemperatur gegeben. Zersetzung mit Eis, Ausäthern, Äther verjagen und Rückstand mit Wasserdampf destillieren. Etwas unangenehm riechendes Öl und unverbrauchtes Sulfofluorid gingen über. Aus dem nicht festwerdenden Rückstand wurden letzte Spuren Sulfofluorids im Vakuum abgetrieben, dann wurde das verbleibende Öl in Äther mit Tierkohle behandelt. Nach dem Abdestillieren blieb weiße Krystallmasse, die beim Umkrystallisieren aus Alkohol sternförmige Krystalle vom Schmp. 98° ergab. Ausbeute 11 g = 27% d. Th.

4,423 mg Subst.: 10,000 mg CO₂, 2,765 mg H₂O. — 4,779 mg Subst.: 5,610 mg BaSO₄.

C ₂₁ H ₂₆ O ₄ S ₂	Ber. C 61,73	H 6,86	S 15,68
	Gef. „ 61,66	„ 7,00	„ 16,12

m-Chlorbenzolsulfofluorid¹⁾

5 g m-Amidobenzolsulfofluorid wurden, gelöst in 50 g konz. Salzsäure und 30 ccm Wasser, bei 0° mit 2 g Natriumnitrit in 5 ccm Wasser diazotiert. Zur Lösung wurden unter Rühren allmählich 6,5 g Kupferpulver gegeben. Nach 1/2 Stunde wurde mit Wasserdampf abgetrieben, Übergehendes in Äther mit Chlorcalcium getrocknet und nach Verjagen des Äthers destilliert. Sdp. 90° bei 22 mm. Ausbeute 3 g = 60% d. Th.

¹⁾ Nach Versuchen von Herrn Dr. Ing. Lazaroff.

0,0928 g Subst.: 0,1250 g CO₂, 0,0174 g H₂O. — 0,1606 g Subst.:
0,1156 g AgCl, 0,1943 g BaSO₄.

C ₆ H ₄ O ₂ FCIS	Ber. C 37,11	H 2,06	Cl 13,04	S 16,50
Gef. „	36,74	„ 2,08	„ 17,81	„ 16,62

Das Sulfofluorid ist eine farblose, eigenartig riechende Flüssigkeit.

m-Brombenzolsulfofluorid

5 g m-Amidobenzolsulfofluorid wurden in 10 g konz. Schwefelsäure gelöst, mit Wasser verdünnt und die klare Lösung wie oben diazotiert. Nach Zugabe von 6 g Bromkalium in 20 ccm Wasser wurden wie oben 6,5 g Kupferpulver zugegeben und aufgearbeitet. Sdp. 122° bei 23 mm. Ausbeute 4 g = 60% d. Th. Geruch ähnlich dem Chlorderivat.

0,1823 g Subst.: 0,2014 g CO₂, 0,0255 g H₂O. — 0,1752 g Subst.:
0,1365 g AgBr, 0,1740 g BaSO₄.

C ₆ H ₄ O ₂ FBrS	Ber. C 30,00	H 1,70	Br 33,47	S 13,85
Gef. „	30,13	„ 1,57	„ 33,23	„ 13,64

Nitro-3-chlorbenzolsulfofluorid

1 g m-Chlorbenzolsulfofluorid wurde unter Schütteln langsam zu 2 g rauchender Salpetersäure und 2,5 g konz. Schwefelsäure gegeben, dann ³/₄ Stunden auf 60° erwärmt; abgeschiedenes Öl erstarrte nach dem Gießen auf Eis. Aus Alkohol weiße Krystalle vom Schmp. 85°. Ausbeute 1 g = 81% d. Th.

0,1067 g Subst.: 0,1192 g CO₂, 0,0117 g H₂O. — 0,1410 g Subst.:
7,2 ccm N (16°, 750 mm).

C ₆ H ₃ O ₂ NFCIS	Ber. C 30,12	H 1,25	N 5,86
Gef. „	30,47	„ 1,23	„ 5,91

Leicht löslich in Äther, ziemlich in Alkohol und Benzol, schwer in kaltem, leicht in heißem Benzin.

Nitro-3-brombenzolsulfofluorid

Wie oben aus m-Brombenzolsulfofluorid. Schmelzpunkt nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol 104°. Ausbeute 84% d. Th.

0,1042 g Subst.: 4,3 ccm N (15°, 755 mm). — 0,1567 g Subst.:
0,1030 g AgBr.

C ₆ H ₃ O ₂ NFBrS	Ber. N 4,93	Br 23,16
Gef. „	4,83	„ 23,01

Mitteilung aus dem Laboratorium für anorganische und analytische
Chemie der Universität in Cluj (Klausenburg), Rumänien

Über einige neue Brenzkatechinkomplexsalze und ihre Konstitution

Von G. Spacu und M. Kuraš

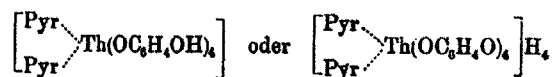
(Eingegangen am 7. August 1934)

In der Literatur findet man einige pyridinhaltige Brenzkatechinkomplexsalze, die von R. Weinland und H. Sperl¹⁾ dargestellt wurden und als Pyridiniumsalze von Metallbrenzkatechinsäuren angesehen worden sind. Es sind dies die folgenden:

1. $4[\text{Mn}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{O})_2]\text{H}_2 \cdot \text{Pyr}_2 + \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$ fleischfarbig
2. $4[\text{Ni}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{O})_2]\text{H}_2 \cdot \text{Pyr}_2 + \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$ graugrün
3. $[\text{Zn}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{O})_2]\text{H}_2 \cdot \text{Pyr}_2$ weiß
4. $\left[\text{Sn} \begin{array}{l} \text{OC}_6\text{H}_4\text{O} \\ \text{Cl} \end{array} \right] \text{H} \cdot \text{Pyr}$ schwefelgelb
5. $[\text{Th}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{O})_4]\text{H}_4 \cdot \text{Pyr}_2$ gelb.

Die Autoren teilen noch mit, daß sie auch vom zweiwertigen Kobalt eine der Mn-Verbindung ähnliche gefunden haben; näheres geben sie aber darüber nicht an.

Die Tatsache, die Weinland zu dieser Formulierung geführt hat, war, daß die Th-Verbindung gelb ist; für deren Konstitution kamen im wesentlichen zwei Möglichkeiten in Betracht:

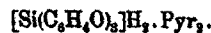


Diese Formulierung würde eine Stütze finden, wenn andere Th-Verbindungen mit direkt an das Zentralatom gebundenem

¹⁾ Ztschr. anorg. Chem. 150, 73 (1926).

Pyridin auch gelb wären. Dies ist aber nicht der Fall, da sie sämtlich farblos sind.

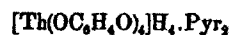
Weiter fand Weinland, daß die Pyridinverbindungen der farblosen Zirkon- und Aluminium-brenzkatechinate auch gelb sind; die letzteren allerdings nur vorübergehend. Auch A. Rosenheim und O. Sorge¹⁾ fanden schon früher, daß das gut krystallisierte Pyridiniumsalz der Tribrenzkatechin-kiesel-säure hellgelb, während das Ammoniumsalz farblos ist:



Weinland ist der Meinung, daß hier eine gemeinsame Ursache vorliegt, und im Zusammenhang mit der erwähnten Si-Verbindung formuliert er alle diese Salze als Pyridiniumverbindungen der entsprechenden Metallbrenzkatechinsäuren.

Um weitere Erkenntnis über die Konstitution dieser pyridinhaltigen Brenzkatechinkomplexsalze zu bringen, haben wir einige einfache Brenzkatechinate, besonders diejenige des Zinks und Cadmiums, systematisch untersucht.

Da die Erwägung, die Weinland und Sperl zu der Formulierung des gelben Th-Salzes



führte, auch auf ihre übrigen Salze übernommen wurde, ergibt sich die Frage, ob die Gelbfärbung des Th-Salzes durch das Pyridin bzw. durch seine Stelle oder Bindung in den Molekülen verursacht ist.

Da verschiedene Pyridin-brenzkatechinsalze farblos (Al) und einige, die kein Pyridin enthalten (Bi-Verb.), gelb sind, erscheint es zweifelhaft, ob die gelbe Farbe durch Pyridin verursacht wird.

Die Hauptfrage, die wir mit unseren Untersuchungen verfolgten, war die nach der Stelle im Molekül, die man dem Pyridin als richtige zuschreiben muß.

Der Kernpunkt ist, ob wir es bei diesen Verbindungen mit Nichtelektrolyten oder Pyridiniumsalzen der Metallbrenzkatechinsäure zu tun haben.

Wenn die Weinlandsche Formulierung des Zn-Salzes (3)

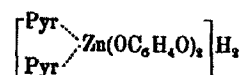
¹⁾ Ber. 53, 938 (1920).

richtig wäre, bei der zwei ionogene Wasserstoffatome zwei Pyridinmoleküle binden, so wäre es auffallend, daß das Zink, welches noch koordinativ ungesättigt ist, kein Pyridin addiert, obgleich man mit überschüssigem Pyridin arbeitet. Sollte man nicht erwarten, daß dann noch zwei oder vier Pyridinmoleküle sich an das Zink addieren werden?

Sind aber jene zwei Pyridine direkt an das Metall durch Nebervalenzen gebunden, so ist bei der Weinlandschen Formulierung als eine Metallbrenzkatechinsäure noch zu erwarten, daß die zwei ionogenen Wasserstoffatome ihren sauren Charakter erweisen und also Pyridin addieren, um Pyridiniumsalze zu bilden, wie es bei jeder Säure der Fall ist. Und wenn diese Wasserstoffe Pyridin binden, so müßte dies auch beim Brenzkatechin selbst eintreten.

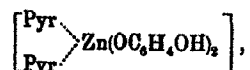
Bei unseren zahlreichen Versuchen ist es uns nie gelungen, Pyridin oder Äthylendiamin an das Brenzkatechin direkt zu binden. Im Gegenteil, wir bekamen immer aus der Pyridinlösung das Brenzkatechin in reinsten Form zurück.

Dementsprechend ist auch die Formulierung



nicht annehmbar, aber nicht aus dem Grunde, den Weinland anführt.

Als wahrscheinlichste bleibt doch nur die Formel



also die eines Nichtelektrolyten, obwohl sie von Weinland abgewiesen wurde.

Es sind also beide Pyridinmoleküle durch Nebervalenzen direkt an das Metall gebunden und die beiden Wasserstoffatome des Brenzkatechins sind nicht ionisierbar.

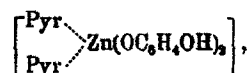
Als Stütze für diese Formulierung haben wir eine ganze Reihe von neuen Brenzkatechinsalzen dargestellt; es ist klar, daß am leichtesten die Entscheidung bei dem von Weinland und Sperl beschriebenen, einfachen Zn-Brenzkatechinat war, und weiter bei dem ähnlichen, von uns bereiteten Cd-Salz.

Damit ist es uns gelungen, den Beweis auf rein präparativem Wege zu erbringen.

Die neuen Verbindungen haben wir teils bei gewöhnlicher Temperatur, teils in der Hitze dargestellt.

Bei der ersten Gruppe sind wir von solchen pyridinhaltigen Salzen ausgegangen, bei denen die Stelle des Pyridins zweifellos bekannt ist.

Mischt man kalte wäßrige Lösungen von Brenzkatechin und der äquimolaren Menge des festen $[\text{Pyr}_2\text{Zn}](\text{NO}_3)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$, so entsteht sofort ein weißer, flockiger Niederschlag, der recht bald krystallinisch wird. Die so erhaltene Verbindung entspricht zweifellos der Konstitution



da ja das Pyridin in der ursprünglichen Substanz an das Metall direkt gebunden war.

Dieselbe Verbindung erhielten wir auch aus dem Acetat; ferner entstand sie, wenn die heiße Lösung von Brenzkatechin und ZnCl_2 mit Pyridin im Überschuß versetzt und schnell abgekühlt wurde.

Es war zu erwarten, daß auch solche Komplexsalze, die anstatt Pyridin andere organische Basen enthalten, analoge Brenzkatechinderivate liefern würden.

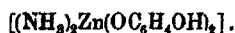
So fanden wir, daß $[\text{Zn en}_2]^+\text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ mit Brenzkatechin ein weißes, krystallinisches Salz von der Zusammensetzung



bildet.

Dasselbe Salz entstand beim Versetzen einer wäßrigen Lösung von Brenzkatechin und ZnCl_2 mit überschüssiger Äthylendiaminlösung.

Weiter ist es möglich, das Pyridin in dem oben formulierten Salze durch Ammoniak zu ersetzen. Leitet man über das feste, fein gepulverte Salz trocknes Ammoniakgas, so wird das Pyridin durch Ammoniak vollkommen verdrängt und es entsteht das Ammoniakat



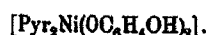
¹⁾ en = Äthylendiamin.

Dies wäre kaum möglich, falls das Pyridin anders gebunden wäre als direkt an Metall, wie es in den ursprünglichen einfachen Komplexsalzen zweifellos war.

Dieselben Verhältnisse fanden wir auch beim Cadmium. Die wäßrige Lösung des Brenzkatechins bildet mit dem $[\text{Pyr}_3\text{Cd}](\text{OOC}\cdot\text{CH}_3)_2$ — ebenso mit dem Nitrat — das weiße, krystallinische Salz $[\text{Pyr}_3\text{Cd}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{OH})_2]$; desgleichen aus heißer Lösung von Brenzkatechin und $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$, die nach dem Versetzen mit überschüssigem Pyridin schnell abgekühlt wurde.

Analoge Verhältnisse trafen wir bei äthylendiaminhaltigen Komplexsalzen. So erhielten wir beim Vermischen einer wäßrigen Brenzkatechinlösung mit $[\text{Cd en}_2]\text{Cl}_2$ ein weißes, krystallinisches Salz $[\text{en}\cdot\text{Cd}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{OH})_2]$.

Es ist uns auch gelungen, das Nickelsalz auf dieselbe Weise zu erhalten, und zwar aus $[\text{NiPyr}_4]\text{Cl}_2$ und wäßriger Brenzkatechinlösung. Es entsteht ein flockiger, bald krystallinisch werdender blaßgrüner Niederschlag von der Zusammensetzung

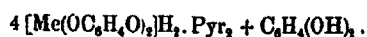


Dieses Salz ist sehr beständig, während das von Weinland beschriebene, mehrkernige Komplexsalz $4[\text{Ni}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{O})_2]\text{H}_2\text{Pyr}_2 + \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$ ziemlich bald schwarz wird.

Aus dem $[\text{CoPyr}_2]\text{Cl}_2$ wie auch aus $[\text{CoPyr}_4]\text{Cl}_2$ erhielten wir mit Brenzkatechinlösung ein rosafarbenes Salz, das an der Luft ziemlich schnell dunkelbraun wird. Wahrscheinlich verläuft hier eine Oxydation des zweiwertigen Kobalts zum dreiwertigen; die Analysen gaben keine übereinstimmenden Resultate.

Es wäre noch zu erwähnen, daß alle Salze dieser Gruppe in Wasser unlöslich sind, was eine Stütze dafür bildet, daß wir es durchweg mit Nichtelektrolyten zu tun haben; andernfalls sollten sie wie alle wirklichen Salze der verschiedenen Metallbrenzkatechinsäuren in Wasser löslich sein.

Eine zweite Serie von den Brenzkatechinsalzen sind diejenigen, die wir in der Hitze dargestellt haben. Zu dieser Gruppe gehören auch die schon von Weinland und Sperl bereiteten mehrkernigen Brenzkatechinsalze, denen sie die folgende allgemeine Konstitution zuschreiben:



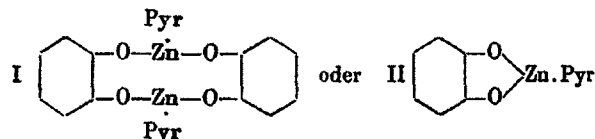
Hierzu gehört auch das von Weinland beschriebene weiße Zn-Salz, dem er die Konstitution $[\text{Zn}(\text{OC}_6\text{H}_3\text{O})_2]\text{H}_2\cdot\text{Pyr}_2$ beilegt, das wir aber unter den von Weinland angegebenen Bedingungen nie erhalten konnten. Es resultierte immer ein und dasselbe weiße, ebenfalls mehrkernige Salz von der Zusammensetzung



bisweilen mit Krystallwasser.

Die Konstitution der Salze dieser Gruppe haben wir näher nicht untersucht. Es soll nur erwähnt sein, daß unsere Versuche durchweg zu derselben Zusammensetzung von 4 Mol. eines normalen Zn-Pyridindibrenzkatechinsalzes mit 1 Mol. Brenzkatechin führten.

Bei dieser Gelegenheit haben wir speziell beim Zink eine interessante Tatsache beobachtet. Heiße, wäßrige Lösung von 1 Mol. ZnCl_2 und 2 Mol. Brenzkatechin mit Pyridin im Überschuß versetzt, gab immer einen weißen krystallinischen Niederschlag, dessen Komponentenverhältnis 1 Pyr : 1 Zn : 1 Brenzkatechin ist. Für diese Verbindung kommen zwei Formulierungen in Betracht, wenn man von einer Polymerisierung absieht:



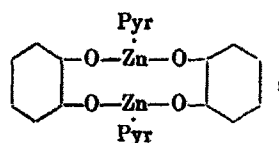
Die Formel II scheint uns weniger wahrscheinlich zu sein nach später angegebenen Gründen.

Dieser weiße Niederschlag muß möglichst schnell von der heißen Mutterlauge abgetrennt werden; andernfalls nimmt er beim Erkalten ein ganz anderes Aussehen an. Es entsteht ein krystallinisches pfirsichblütrotes Salz, dessen Komponentenverhältnis 1 Zn : 2 Brenzkatechine : 2 Pyr ist, also dasselbe wie auch bei dem weißen Salze $[\text{Pyr}_2\text{Zn}(\text{OC}_6\text{H}_3\text{OH})_2]$.

Über die Konstitution läßt sich vorläufig nichts sagen. Jedenfalls ist die nach unseren Kenntnissen noch nicht bemerkte Farbe sehr auffallend, sie verschwindet beim Erhitzen auf 70° , wobei das Salz die Hälfte des Pyridins verliert. Bis 100° wurden nur noch geringe Spuren vom Pyridin vertrieben. Bis 120° konstatiert man keine weitere Veränderung. Über

120° beginnt das Salz einen graulichen Stich zu bekommen, der sich mit steigender Temperatur vertieft. Erst bei 150° ist ein geringer Gewichtsverlust zu bemerken; das Salz fängt an sich zu zersetzen.

Das ursprüngliche weiße Salz



aus dem das pfirsichblütrote entsteht, verträgt das Erhitzen bis 150° ohne jede Veränderung.

Den Träger dieser Eigenschaften können wir vorläufig nicht beurteilen. Die abnormale Farbe muß sehr wahrscheinlich den Grund in der Konstitution haben. Nicht ausgeschlossen ist die Möglichkeit, daß dies pfirsichblütrote Salz ein Polymeres ist.

Was die prinzipielle, eingangs aufgeworfene Frage betrifft, mögen noch dazu folgende Versuche erwähnt werden.

Wir haben versucht das einfache Zn- und Cd-Brenzkatechinat zu bereiten, $C_6H_4O_2Zn$ und $C_6H_4O_2Cd$, die den schon bekannten $Ca^1)$, $Pb^2)$ und $Cu^3)$ -Salzen entsprechen würden.

Von dem Zink- bzw. Cadmiumacetat ausgehend bekamen wir statt der gesuchten immer nur die Salze

$HO.C_6H_4O.Zn.OOC.CH_3 + H_2O$ und $HO.C_6H_4O.Cd.OOC.CH_3$, beide krystallinisch, grau gefärbt.

Löst man das Salz $HO.C_6H_4O.Cd.OOCCH_3$ in kaltem Wasser und fügt Pyridin in kleinem Überschuß hinzu, so fällt sofort ein weißer krystallinischer Niederschlag aus, der sich als die Verbindung $[Pyr_2Cd(OC_6H_4OH)_2]$ erwies.

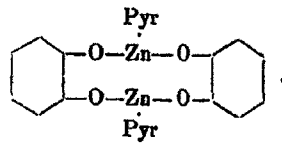
Die Eigenschaften wie auch der Habitus dieses Salzes entsprechen genau denen des weißen Salzes, das wir schon auf andere Weise erhielten.

¹⁾ Böttinger, Chem. Ztg. 19, 23 (1895).

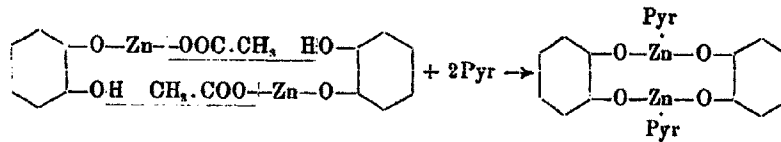
²⁾ Zwanger, Ann. Chem. 87, 332; Wagner, dies. Journ. [1] 52, 452; 55, 67; Ann. Chem. 80, 317.

³⁾ Weinland u. Walter, Ztschr. anorg. u. allgem. Chem. 126, 166 (1923).

Erwärmt man das Salz $\text{HO.C}_6\text{H}_4\text{O.Zn.OOC.CH}_3$ mit pyridinhaltigem Wasser auf dem Wasserbade, so erhält man das schon beschriebene Salz



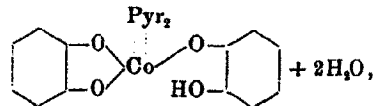
Seine Bildung kann man sich folgendermaßen vorstellen:



Daher kommt ihm wahrscheinlich die doppelte Formel I zu und nicht die einfache Formel II (S. 206).

Da das ursprüngliche Zn-Brenzcatechin-acetat im kalten Wasser schwer löslich ist, konnten wir aus diesem die Verbindung $[\text{Pyr}_2\text{Zn}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{OH})_2]$ nicht bekommen, wie es bei Cadmium der Fall war.

Ein pyridinhaltiges Salz des Brenzcatechins, das 3 wertiges Kobalt enthält:



haben wir aus $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$, Brenzcatechin und Pyridin bei Anwesenheit von Na-Acetat als mikrokrystallinisches, grünlich schwarzes Pulver erhalten.

In der nächsten Mitteilung werden wir einige neue pyridin- und ammoniakhaltige komplexe Brenzcatechinsalze beschreiben, welche der Tribrenzcatechin-ferrisäure entsprechen.

Experimenteller Teil



1. Man löst 1,4 g ZnCl_2 in 200—250 ccm Wasser; zu der filtrierten Lösung gibt man 2,2 g Brenzkatechin und erhitzt zum Sieden. Die heiße Lösung wurde filtriert und wieder zum Sieden gebracht. Nun fügt man Pyridin im Über-

schoß hinzu, wobei ein weißer Niederschlag entsteht. (Dies ist ein Übergangsprodukt, vgl. unten). Man kühlt schnell mit kaltem Wasser ab und läßt 1 Stunde stehen. Inzwischen wandelt sich der ursprüngliche Niederschlag in das Salz $[\text{Pyr}_2\text{Zn}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{OH})_2]$ um.

Feine durchsichtige Nadeln mit schwach rosafarbenem Stich. Nach dem Absaugen wäscht man mit pyridinhaltigem (nicht unbedingt nötig) Wasser, dann mit Alkohol und Äther. Unlöslich in Wasser und den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln.

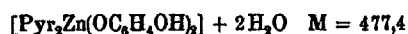
0,1130 g Subst.: 0,2480 g CO_2 , 0,0470 g H_2O . — 0,02180, 0,02030 g Subst.: 1,239 (21°, 730 mm), 1,156 (21°, 729 mm) ccm N. — 0,1233, 0,1220 g Subst.: 0,0223, 0,0222 g ZnO.



Ber.	C 59,81	H 4,56	N 6,34	Zn 14,81
Gef.	„ 59,86	„ 4,65	„ 6,34, 6,32	„ 14,54, 14,62

2. 1,7 g $[\text{Pyr}_2\text{Zn}](\text{OOC}\cdot\text{CH}_3)_2$ wurde in wenig Wasser gelöst und mit der konz. Lösung von 1,1 g Brenzkatechin (1:2) gemischt. Es scheidet sich gleich ein weißer mikrokrystallinischer Niederschlag aus. Nach dem Absaugen und Waschen wie unter 1. trocknet man auf Ton. Das Salz enthält 2 Moleküle Wasser.

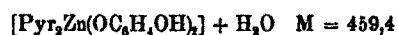
0,02060, 0,02070 g Subst.: 1,097 (20°, 733 mm), 1,102 (22°, 733 mm) ccm N. — 0,1368, 0,1070 g Subst.: 0,0223, 0,0174 g ZnO.



Ber.	N 5,86	Zn 13,70
Gef.	„ 5,98, 5,93	„ 13,39, 13,52

3. Zu der wäßrigen Lösung von 2,2 g Brenzkatechin wurden 4 g $[\text{Pyr}_2\text{Zn}](\text{NO}_3)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ zugegeben und gut durchgeschüttelt. Es scheidet sich ein weißer flockiger Niederschlag aus, der bald krystallinisch wird. Man verfährt weiter wie unter 1. Das Salz enthält 1 Mol. Wasser.

0,02060, 0,02090 g Subst.: 1,117 (22°, 724 mm), 1,156 (20°, 725 mm) ccm N. — 0,1386, 0,1038 g Subst.: 0,0248, 0,0184 g ZnO.



Ber.	N 6,09	Zn 14,23
Gef.	„ 5,97, 6,15	„ 14,37, 14,24

[en.Zn(OC₆H₄OH)₂]

1,8 g [Zn(en)₃]Cl₂ + 2H₂O wurden in 50 ccm Wasser gelöst und zu der klar filtrierten Lösung 1,36 g Na-Acetat in 20 ccm Wasser zugegeben; hierzu fügt man eine filtrierte wäßrige Lösung von 1,1 g Brenzkatechin (1:2:2). Nach kräftigem Durchschütteln scheidet sich ein weißer, krystallinischer Niederschlag aus. Man saugt ab und wäscht mehrmals mit kaltem Wasser. Kurze, spitzige farblose Säulchen, unlöslich in Wasser.

0,1224 g Subst.: 0,2200 g CO₂, 0,0491 g H₂O. — 0,01380, 0,01820 g Subst.: 0,9604 (22°, 728 mm), 0,9212 (22°, 730 mm) ccm N. — 0,1360, 0,1280 g Subst.: 0,0322, 0,0288 g ZnO.

[en.Zn(OC₆H₄OH)₂] M = 343,4

Ber.	C 43,86	H 4,69	N 8,14	Zn 19,04
Gef.	„ 49,02	„ 4,48	„ 7,71, 7,76	„ 19,02, 18,81

Dasselbe Salz erhält man aus der wäßrigen Lösung von 1,4 g ZnCl₂, 2,2 g Brenzkatechin und Äthylendiamin in der Kälte wie auch in der Hitze.

0,01880 g Subst.: 1,333 ccm N (24°, 733 mm). — 0,1118, 0,1090 g Subst.: 0,0262, 0,0260 g ZnO.

Gef. N 7,86 Zn 18,83, 19,16

[(NH₄)₂Zn(OC₆H₄OH)₂]

Über fein zerriebenes [Pyr₂Zn(OC₆H₄OH)₂] leitet man in einem U-Röhrchen trocknes Ammoniakgas. Bei gewöhnlicher Temperatur geht die Reaktion sehr langsam vor sich. Erwärmt man das Röhrchen mit heißem Wasser, so verläuft die Umsetzung viel schneller. Das Salz verliert allmählich das Pyridin, das sich in kleinen Tropfen an den Wänden des Röhrchens absetzt, wobei auch das Salz eine ockergelbe Farbe annimmt. Ist die Reaktion beendet (was etwa 10 Stunden dauert und an der Farbe und dem Gewichtsverlust erkennbar ist), trocknet man das Salz zwischen Filtrierpapier und analysiert. Mit der Zeit nimmt dieses Salz einen graulichen Stich an, wahrscheinlich wegen Ammoniakverlust.

0,01930 g Subst.: 1,519 ccm N (26°, 731 mm). — 0,1180 g Subst.: 0,0290 g ZnO.

[(NH₄)₂Zn(OC₆H₄OH)₂] M = 317,4

Ber.	N 8,82	Zn 20,86	Gef.	N 8,64	Zn 20,82
------	--------	----------	------	--------	----------

$[\text{Pyr}_2\text{Cd}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{OH})_2]$

1. 2,56 g $\text{CdSO}_4 + 8/3\text{H}_2\text{O}$ wurden in 200 ccm Wasser gelöst und dazu 1,1 g Brenzkatechin zugegeben. Die Lösung wurde zum Sieden gebracht und filtriert. Das Filtrat wurde wieder zum Sieden erhitzt und mit überschüssigem Pyridin versetzt. Man kühlt unter gutem Rühren mit kaltem Wasser ab, wobei sich ein zuerst weißer krystallinischer Niederschlag ausscheidet, der aber schnell einen schwach rosafarbenen Stich annimmt. Nach 1 Stunde saugt man ab, wäscht mit Wasser, Alkohol und Äther und trocknet im Exsiccator über KOH. Feine durchsichtige, schwach rosa Nadeln.

0,1612 g Subst.: 0,3244 g CO_2 , 0,0680 g H_2O . — 0,01990, 0,02010 g Subst.: 1,019, 1,078 ccm N (16°, 729 mm). — 0,1192, 0,1636 g Subst.: 0,0494, 0,0688 g CdSO_4 .

$[\text{Pyr}_2\text{Cd}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{OH})_2]$ M = 488,4

Ber.	C 54,05	H 4,12	N 5,73	Cd 23,02
Gef.	„ 54,88	„ 4,72	„ 5,74, 6,07	„ 22,35, 22,68

2. 2,35 g $[\text{Pyr}_3\text{Cd}](\text{OOC}\cdot\text{CH}_3)_2$ wurden in wenig Wasser gelöst und dazu eine wäßrige Lösung von 1,1 g Brenzkatechin zugegeben. Gleich scheidet sich ein weißer krystallinischer Niederschlag aus. Man verfährt weiter wie unter 1.

0,02000, 0,02060 g Subst.: 0,970 (29°, 732 mm), 1,078 (24°, 732 mm) ccm N. — 0,1206, 0,1099 g Subst.: 0,0505, 0,0460 g $\text{Cd}_2\text{P}_2\text{O}_7$. — 0,1160 g Subst.: 0,0500 g CdSO_4 .

$[\text{Pyr}_2\text{Cd}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{OH})_2]$ M = 488,4

Ber.	N 5,73	Cd 23,02
Gef.	„ 5,39, 5,79	„ 23,24, 23,60, 23,78

3. Zu der wäßrigen Lösung von 2,2 g Brenzkatechin gibt man 4,3 g fein zerriebenes $[\text{Pyr}_2\text{Cd}](\text{NO}_3)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$. Die Lösung bleibt klar, erst nach gutem Durchschütteln entsteht ein weißer krystallinischer Niederschlag. Weiter verfährt man wie oben.

0,02620, 0,02220, 0,02090 g Subst.: 1,352, 1,068 (20°, 731 mm), 0,9898 (18°, 732 mm) ccm N. — 0,1194, 0,1316 g Subst.: 0,0471, 0,0542 g $\text{Cd}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

Gef. N 5,78, 5,39, 5,35 Cd 23,41, 23,21

4. Man bringt das Salz $\text{HOC}_6\text{H}_4\text{O}\cdot\text{Cd}\cdot\text{OOC}\cdot\text{CH}_3$ (Darstellung vgl. unten) in wäßrige Lösung, wobei die Flüssigkeit milchig trüb wird und fügt einen kleinen Überschuß von Pyridin

hinzu, wobei kräftig geschüttelt wurde. Weißer krystallinischer Niederschlag.

0,02220, 0,02200 g Subst.: 1,136 (21°, 736 mm), 1,176 (24°, 736 mm)
ccm N. — 0,1049, 0,1112 g Subst.: 0,0439, 0,0454 g Cd₂P₂O₇.

Gef. N 5,75, 5,95 Cd 23,58, 23,01

[en.Cd(OC₆H₄OH)₂]

1,8 g [Cd.en₃]Cl₂ wurden in wenig Wasser gelöst, zu dem Filtrat 1,3 g Na-Acetat und eine wäßrige Lösung von 1,1 g Brenzkatechin (1:2:2) zugegeben und gut durchgeschüttelt, wobei sich ein weißer krystallinischer Niederschlag bildet. Man saugt ab, wäscht mit Wasser und trocknet. Feine spitzige, durchsichtige Säulchen, unlöslich in Wasser.

0,01390, 0,01870 g Subst.: 0,8526 (23°, 729 mm), 1,166 (23°, 731 mm)
ccm N. — 0,1266, 0,1318 g Subst.: 0,0652, 0,0680 g Cd₂P₂O₇.

[en.Cd(OC₆H₄OH)₂] M = 390,4

Ber. N 7,16 Cd 28,79
Gef. „ 6,78, 6,92 „ 29,03, 29,08

[Pyr₂Ni(OC₆H₄OH)₂]

4,4 g fein zerriebenes [Pyr₄Ni]Cl₂ wurden zu der wäßrigen Lösung von 2,2 g Brenzkatechin zugegeben und einige Minuten gut durchgeschüttelt. Es entsteht ein blaßgrüner, zuerst flockiger, später mikrokristallinischer Niederschlag. Nach dem Absaugen wäscht man mehrmals mit Wasser und trocknet an der Luft. Blaßgrünes Pulver, unlöslich in Wasser.

0,1680 g Subst.: 0,9713 g CO₂, 0,0754 g H₂O. — 0,02000, 0,01930 g
Subst.: 1,195 (23°, 733 mm), 1,136 (21°, 731 mm) ccm N. — 0,1546,
0,1060 g Subst.: 0,0256, 0,0178 g NiO.

[Pyr₂Ni(OC₆H₄OH)₂] M = 434,7

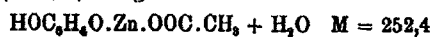
Ber. C 60,69 H 4,68 N 6,42 Ni 13,49
Gef. „ 60,28 „ 5,02 „ 6,64, 6,57 „ 13,01, 13,20

HOC₆H₄O.Zn.OOCCH₃ + H₂O

1,83 g Zn-Acetat löst man in kleinster Menge Wasser, gibt dazu eine Lösung von 1,1 g Brenzkatechin in 10 ccm Wasser und erwärmt auf dem Wasserbade. Der anfangs sich ausscheidende schwarze Niederschlag wurde abfiltriert und die Lösung weiter erwärmt. Bald scheidet sich eine kleine Menge

des Salzes aus. Um gute Ausbeute zu bekommen, erwärmt man weiter bis auf kleines Volum, wobei sich das Salz reichlich ausscheidet. Nach dem Erkalten saugt man ab und wäscht mit Wasser, Alkohol und Äther. Farblose durchsichtige Krystalle, die aber stets wegen der Luftoxydation einen grauen Stich haben. Schwer löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Äther.

0,1270 g Subst.: 0,1852 g CO₂, 0,0568 g H₂O. — 0,1152, 0,1048 g Subst.: 0,0376, 0,0346 g ZnO.



Ber. C 38,10 H 3,60 Zn 25,91

Gef. „ 39,77 „ 5,00 „ 26,22, 26,53

Die zu hohen Resultate sind dadurch verursacht, daß das Salz teilweise oxydiert ist.



2,30 g Cd-Acetat wurden in kleiner Menge Alkohol gelöst und mit der alkoholischen Lösung von 1,1 g Brenzkatechin gemischt. Die Flüssigkeit wurde auf dem Wasserbade abgedampft, die Krystallkruste zerrieben und mit Äther gut ausgewaschen. Man trocknet im Exsiccator über H₂SO₄.

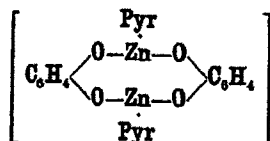
0,1270 g Subst.: 0,1614 g CO₂, 0,0405 g H₂O. — 0,1095 g Subst.: 0,0764 g Cd₂P₂O₇.



Ber. C 34,11 H 2,86 Cd 39,94

Gef. „ 34,66 „ 3,21 „ 39,33

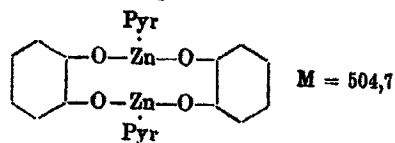
Auch dieses Salz ist durch Luftoxydation spurenweise angegriffen.



1. 1,4 g ZnCl₂ wurden in 200 ccm Wasser gelöst und zu der filtrierten Lösung 2,2 g Brenzkatechin zugegeben. Die Lösung wurde zum Sieden erhitzt und filtriert, das Filtrat wieder zum Sieden gebracht. Man versetzt mit überschüssigem Pyridin, rührt um, wobei sich ein weißer krystallinischer Niederschlag ausscheidet. Man filtriert gleich nach dem Aus-

scheiden, wäscht mit Wasser, Alkohol und Äther. Weiße feine Nadeln, unlöslich in Wasser, Alkohol und Äther.

0,1208 g Subst.: 0,2820 g CO₂, 0,0482 g H₂O. — 0,01120, 0,01260 g Subst.: 0,558 (15°, 738 mm), 0,578 (17°, 727 mm) ccm N. — 0,1054, 0,1056 g Subst.: 0,0346, 0,0341 g ZnO.



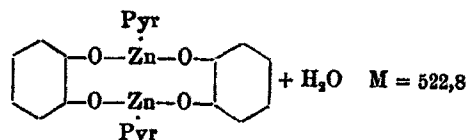
Ber. C	52,31	H	3,58	N	5,54	Zn	25,91
Gef. „	52,38	„	4,01	„	5,27, 5,61	„	26,31, 25,94

Kühlt man die Flüssigkeit gleich nach dem Ausfällen des Salzes mit kaltem Wasser ab, so geht dieses in das schwach rosafarbte Salz [Pyr₂Zn(OC₆H₄OH)₂] über, wie früher angegeben wurde. Läßt man die heiße Lösung im Dunkeln langsam erkalten, so entsteht das pfirsichblütrote Salz (vgl. unten).

Das Salz verträgt Erhitzen bis 150° ohne Pyridin zu verlieren.

2. Das Salz HOC₆H₄O.Zn.OOCCH₃ + H₂O wurde mit pyridinhaltigem Wasser 2 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt, wobei es in das pyridinhaltige übergeht. Da das ursprüngliche Salz grünlich ist, resultiert auch das neue Salz als schwach grünliche, mikroskopische Nadeln, mit 1 Mol. Krystallwasser.

0,02260 g Subst.: 1,058 (19°, 730 mm) ccm N. — 0,1195, 0,1050 g Subst.: 0,0372, 0,0322 g ZnO.



Ber. N	5,95	Zn	25,02
Gef. „	5,25	„	25,01, 24,65

[Pyr₂Zn(OC₆H₄OH)₂] pfirsichblütrot

1,4 g ZnCl₂ löst man in 350 ccm Wasser, filtriert und gibt 2,2 g Brenzkatechin (1:2) dazu. Die Lösung wird zum Sieden erhitzt, filtriert und wieder zum Sieden gebracht. Zu der siedenden Lösung gibt man unter stetigem Rühren

Pyridin im Überschuß, wobei sich das weiße, vorher beschriebene Salz ausscheidet. Man läßt die heiße Flüssigkeit im Dunkeln langsam erkalten. Nach einigen Stunden beginnen sich lange, pfirsichblütrote Krystalle zu bilden, deren Menge mit der Zeit zunimmt. Die Krystalle bilden zusammengewachsene Krystalldrusen. Nach 2—3 Tagen ist das ursprünglich weiße Salz in das pfirsichblütrote übergegangen. Man saugt ab, wäscht mit Wasser und trocknet im Exsiccator über KOH.

0,1139 g Subst.: 0,2475 g CO₂, 0,0471 g H₂O. — 0,01740, 0,01960 g Subst.: 0,9898 (22°, 733 mm), 1,107 (23°, 728 mm) ccm N. — 0,1038, 0,1095 g Subst.: 0,0190, 0,0196 g ZnO.



Ber. C 59,81	H 4,56	N 6,34	Zn 14,81
Gef. „ 59,26	„ 4,62	„ 6,30, 6,24	„ 14,70, 14,45

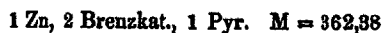
Manchmal bleibt etwas von dem ursprünglichen weißen Salze unverändert. In solchem Falle kann man die beiden Salze sehr leicht durch Dekantation abtrennen, da die roten Krystalle schnell zu Boden sinken, während die weißen als feine Nadeln an der Oberfläche der Flüssigkeit bleiben.

Das Salz verliert bei 70° Pyridin, bis 100° konstatiert man nur noch einen sehr geringen Verlust. Der Gesamtverlust beträgt genau eine Hälfte vom Pyridin. Das Salz wird dabei weiß.

0,1065 g Subst.: Verlust bei 70°	0,0187 g	17,56%
„ bis 100° noch	0,0006 g	
Gesamtverlust	0,0193 g	18,12%
Theoretisch für 1 Mol. Pyridin		17,90%

Das bis 100° erhitze Salz wurde analysiert:

0,02000, 0,02240 g Subst.: 0,6762 (21°, 733 mm), 0,7742 (22°, 730 mm) ccm N. — 0,1095, 0,1162, 0,1062 g Subst.: 0,0244, 0,0262, 0,0283 g ZnO.



Ber. N 3,86	Zn 18,04
Gef. „ 3,78, 3,84	„ 17,90, 18,26, 17,63

Bei 120° nimmt das entfärbte Salz einen gräulichen Stich an, der sich bei höherer Temperatur noch vertieft. Bei 150° beginnt die Zersetzung und die Substanz verliert allmählich an Gewicht.

Das Weinlandsche Salz $[\text{Zn}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{O})_2]_2\text{H}_2\text{Pyr}_2$

Vorschrift von Weinland und Sperl¹⁾: Man löst 2,9 g $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{aq}$ und 3,3 g Brenzkatechin in etwa 20 ccm Wasser, fügt Pyridin in beliebiger Menge hinzu und erwärmt kurze Zeit unter Umrühren. Die Verbindung scheidet sich sogleich als weißes krystallinisches Pulver aus.

Leider konnten wir auf diese Weise nie das Salz erhalten. Die Menge Wasser (20 ccm) genügt kaum zum Auflösen der beiden Komponenten. Es resultierte immer ein Salz, welches das Komponentenverhältnis $\text{Zn}:\text{N}$ 1:2,47 besitzt. Die Zusammensetzung wurde nicht näher studiert, jedenfalls enthält dieses Salz auch Wasser.

0,01890, 0,02890 g Subst.: 0,7546 (18°, 729 mm), 1,166 (20°, 730 mm) ccm N. — 0,2532, 0,2189 g Subst.: 0,0268, 0,0283 g ZnO.

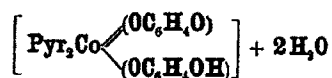
Gef. N 4,49, 4,51 Zn 8,50, 8,55

Arbeiteten wir unter denselben Bedingungen, aber mit der doppelten Menge Wasser (40 ccm), so erhielten wir ein weißes Salz, das auch in der Kälte und bei beliebigem Mengenverhältnis der Komponenten resultiert. Die Zusammensetzung stimmt auf das mehrkernige Salz $4[\text{Zn}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{O})_2]_2\text{H}_2\text{Pyr}_2 + \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$.

0,1622 g Subst.: 0,3600 g CO_2 , 0,0718 g H_2O . — 0,01980, 0,01660, 0,02240 g Subst.: 1,136 (22°, 733 mm), 0,9702 (20°, 733 mm), 1,254 (20°, 732 mm) ccm N. — 0,1217, 0,1082, 0,1064 g Subst.: 0,0211, 0,0190, 0,0184 g ZnO.

$4[\text{Zn}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{O})_2]_2\text{H}_2\text{Pyr}_2 + \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$ $M = 1875,5$

Ber. C	60,16	H	4,62	N	5,96	Zn	13,94
Gef. „	60,53	„	4,95	„	6,40, 6,56, 6,28	„	13,96, 14,11, 13,90.

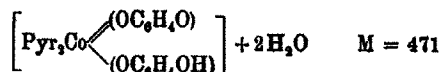


1,3 g $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ wurden im Wasser gelöst und dazu 3 g Na-Acetat und Pyridin in kleinem Überschuß zugegeben. Dabei entsteht eine schwache Trübung, die bei mäßigem Erwärmen verschwindet und beim Erkalten nicht wieder erscheint. Zu der kalten Lösung gibt man die konzentrierte wäßrige Lösung von 2,2 g Brenzkatechin und erwärmt in heißem Wasser

¹⁾ Ztschr. anorg. u. allgem. Chem. 150, 79 (1926).

unter Umrühren. Die Farbe der Flüssigkeit vertieft sich zum Rotbraun und es scheidet sich in reichlicher Menge ein brauner, krystallinischer Niederschlag aus. Nach dem Erkalten saugt man ab und wäscht mit kaltem Wasser. Mikrokrystallinisches Pulver von grünlich schwarzer Farbe.

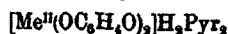
0,1398 g Subst.: 0,2900 g CO₂, 0,0696 g H₂O. — 0,02110, 0,02350 g Subst.: 1,107 (19°, 737 mm), 1,263 (21°, 736 mm) ccm N. — 0,1963, 0,1390 g Subst.: 0,0638, 0,0450 g CoSO₄.



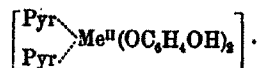
Ber. C	55,88	H	5,13	N	5,94	Co	12,51
Gef. „	56,57	„	5,57	„	5,94, 6,14	„	12,23, 12,81

Zusammenfassung

Die pyridinhaltigen komplexen Brenzkatechinsalze, die von Weinland und Sperl als Pyridiniumsalze einer Metallbrenzkatechinsäure von der allgemeinen Formel



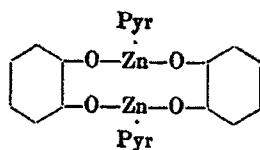
beschrieben sind, sind richtiger als Nichtelektrolyte zu formulieren:



Das Pyridin, das durch Nebenvalenzen an das Metall direkt gebunden ist, läßt sich durch andere organische Basen (Äthylen-diamin, Ammoniak) ersetzen.

Es wurden Zn-, Cd- und Ni-Salze mit den erwähnten Basen dargestellt.

Außer dem normalen weißen Salze $[\text{Pyr}_2\text{Zn}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{OH})_2]$ haben wir auch ein weißes von der Zusammensetzung



erhalten, welches in ein pfirsichblütrotes übergeht, dessen Zusammensetzung ebenfalls $[\text{Pyr}_2\text{Zn}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{OH})_2]$ ist. Vorläufig möchten wir diesen Farbumschlag als Ergebnis einer Polymerisierung ansehen.

Mitteilung aus dem Chemischen Institute der Universität zu Breslau

1. Die Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Harnsäureglykole und ihre Äther

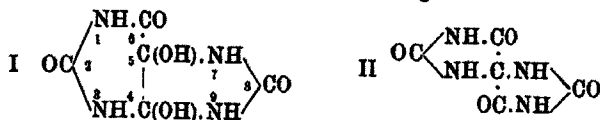
Von Heinrich Biltz

Einführung in die folgenden Abhandlungen

(Eingegangen am 23. Juli 1934)

Es erscheint nützlich, den folgenden Abhandlungen ein Geleitwort voranzuschicken, in dem die Absicht und die Endergebnisse zusammengefaßt werden.

Der Zweck der Arbeiten war, unsere Kenntnisse über Harnsäureglykole und ihre Äther zu erweitern. Studiert wurde die Einwirkung von Essigsäureanhydrid. Hierüber liegen nur wenig Erfahrungen vor: So, daß Harnsäureglykol, Formel I, durch siedendes Essigsäureanhydrid in Spiro-5,5-dihydantoin, Formel II, übergeführt wird¹⁾; und daß 7,9-Dimethyl-harnsäureglykol ohne Umlagerung ein Acetyl aufnimmt²⁾. Die Acetylierung anderer Harnsäureglykole (9-Methyl-, 9-Äthyl-, 7,9-Dimethyl-) hatte nur zu Schmierungen geführt.



Bei der Fortführung der Versuche haben auch wir viel unter Schmierbildung zu leiden gehabt; manchmal konnten erst nach wochen- und monatelanger Behandlung der Rohprodukte Krystalle erhalten werden. Nach Erkennung des Weges der Umsetzung wurden geeignete Vorschriften für die Umsetzung und die Aufarbeitung der Rohprodukte erarbeitet.

¹⁾ H. Biltz u. W. Klemm, Ann. Chem. 448, 151 (1926).

²⁾ W. Klemm, Manuskript-Dissertation, Breslau 1928, S. 82.

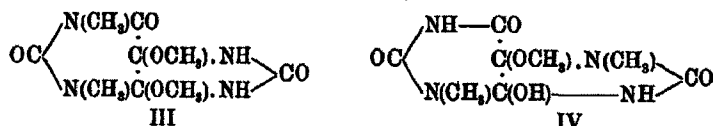
Eine weitere Erschwerung lag darin, daß bei verhältnismäßig geringen Änderungen der Acetylierungsdauer verschiedene Produkte entstehen, was einer Reproduktion dieser Versuche zunächst hinderlich war; und daß man häufig Gemische ähnlicher Stoffe zu trennen hatte.

Untersucht wurden alle bekannten Harnsäureglykole mit Ausnahme des der 3,7,9-Trimethyl-harnsäure und der 9-Äthylharnsäure; nämlich das Harnsäureglykol selbst und die Glykole der Harnsäuren mit Methyl in 9; 1,3; 3,7; 3,9; 7,9; außerdem das 7,9-Diäthyl-harnsäureglykol. Dabei ergab sich eine Zweiteilung:

1. Die Glykole der Methyl-Harnsäuren 1,3-, 3,7-, 7,9-. Es wird Acetyl aufgenommen. Öfter schließen sich Abbauten an. Aber nie erfolgt eine Austausch-Umlagerung zu Spirodihydroantoinen. Abhandlung 2.

2. Die Glykole der Harnsäure selbst¹⁾ und der Methyl-Harnsäuren 9- und 3,9-. Bei ihnen veranlaßt kochendes Essigsäureanhydrid stets eine Austausch-Umlagerung zum Systeme der Spirodihydroantoinen. Abhandlungen 4 und 5.

Ferner wurden die Glykolvolläther der Methyl-Harnsäuren: 1,3- (Formel III), 3,7-, 3,9- und die Halbäther der Methyl-Harnsäuren: 3,7- (Formel IV) und 3,9- bearbeitet. Diese

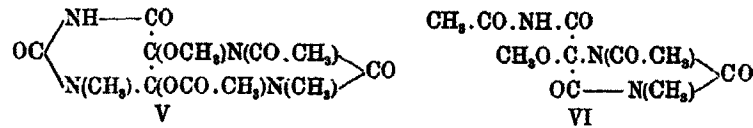


Untersuchungen sind je mit den Untersuchungen der entsprechenden Harnsäureglykole in den folgenden Abhandlungen zusammengefaßt.

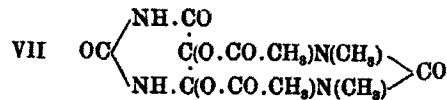
¹⁾ Daß Harnsäureglykol leicht in Spirodihydroantoin übergeführt werden kann, ist bekannt; so durch Erhitzen mit konz. Salzsäure oder konz. Schwefelsäure, Ann. Chem. 418, 38, 79 (1916), oder durch kochendes Essigsäureanhydrid. Schon bei Zimmertemperatur erfolgt diese Umsetzung auf folgende Weise:

1 g Harnsäureglykol löste sich in 5 ccm Essigsäureanhydrid nach Zugabe von 5 Tropfen konz. Schwefelsäure. Aus der Lösung schied sich langsam — manchmal erst nach mehr als einem Tage — 0,5 g Spirodihydroantoin ab. Es scheint, daß das Verfahren zu einer vorteilhaften Darstellungsmethode auszubauen ist.

Über den Ort, an den Acetyl tritt, ergibt sich aus dem gesamten Versuchsmateriale, daß vorwiegend die Hydroxyle in 4 und 5 acetyliert werden; wesentlich schwerer wird Acetyl am Stickstoff in 7 aufgenommen. Wenn ein Hydroxyl fehlt (Volläther), und Stellung 7 alkyliert ist, tritt kein Acetyl ein, so beim 3,7-Dimethyl-harnsäureglykol-volläther. Beim 3,9-Dimethyl-harnsäureglykol-volläther tritt, und zwar schwer, ein Acetyl nach 7. Abweichend bleibt bei den Glykolvolläthern der 1,3-Dimethyl-harnsäure



eine Acetylierung aus: unter Austritt von Alkohol bilden sich einfach die bekannten 1,3-Dimethyl-5-alkoxyl-isoharnsäuren. Die Halbäther verhalten sich den Volläthern entsprechend. Nur nehmen sie zunächst ein Acetyl in das an 4 stehende Hydroxyl auf (Methyl 3,7-, 3,9-); und ein zweites Acetyl — schwerer — am freien NH in 7 (Methyl 3,9-, Formel V). Bei längerer Acetylierungsdauer erfolgt Abbau zu acetylierten 5-Alkoxyl-hydantoyl-amiden (Methyl 3,7-, 3,9-, Formel VI). Auch bei den Harnsäureglykolen erfolgt zunächst Acetylierung am Sauerstoff. 4,5-Diacetoxyl-dihydro-harnsäuren wurden erhalten von den methylierten Harnsäuren: 7,9-, Formel VII (auch 7,9-Diäthyl-), 3,7-, 1,3-, 3,9-.



In den beiden zuletzt genannten Beispielen durfte nicht mit kochendem Essigsäureanhydrid acetyliert werden, weil sich dabei weitere Umsetzungen anschließen; statt seiner bewährte sich Essigsäureanhydrid bei Zimmertemperatur, wenn einige Tropfen konz. Schwefelsäure als Katalysator zugesetzt wurden. Von 7,9-Dimethyl-harnsäureglykol wurde bei kurzer Kochdauer auch eine Mono-acetyl-Verbindung erhalten.

Die Harnsäureglykole, die bei kürzerer Einwirkung kochenden Essigsäureanhydrids ohne Abbauten oder Umlagerungen

Acetyl aufnehmen, sind nach den vorliegenden Erfahrungen die der Harnsäuren mit Methyl in 3,7 und 7,9, denen sich sicher das Glykol der Harnsäure 3,7,9- anreihen wird. Diese drei Glykole sind auch sonst durch besondere Beständigkeit ausgezeichnet. So entstehen sie aus den zugehörigen Halbäthern beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure¹⁾.

Die im Vorstehenden abgeleitete Gesetzmäßigkeit hat eine allgemeinere Bedeutung für die Formulierung der Harnsäureglykol-halbäther, deren erster 1914²⁾ beschrieben und nach IV formuliert wurde. Zahlreiche weitere schlossen sich in den folgenden Jahren an. An der Formel wurde nicht gezweifelt, weil manche Halbäther aus den Volläthern glatt unter dem Einfluß von Verseifungsmitteln entstehen. Ferner, weil einige (Methyl 3,7-, 7,9-, 3,7,9-) mit konz. Schwefelsäure zu den Harnsäureglykolen verseift werden konnten. Schließlich entsteht eine Anzahl von ihnen aus 5-Alkoxy-pseudo-harnsäuren unter Ringschluß, wobei die Stellung von Alkoxy an 5 und Hydroxy an 4 sichergestellt ist; so entstehen Halbäther von der Harnsäure selbst, ferner von den Methylharnsäuren 3-, 7-, 9-, 1,3-, 3,7-, 3,9-.

Auffallend war, daß es auf keine Weise gelang, das an 4 stehende Hydroxy zum Alkoxy zu veräthern³⁾. Das weckte Zweifel an seinem Vorhandensein überhaupt. Gleiches gilt für das an derselben Stelle befindliche Hydroxy der Harnsäureglykole. Diesen Bedenken ist Klemm⁴⁾ nachgegangen und hat eine andere Formulierung in Erwägung gezogen.

Die vorliegende Arbeit über die Acetylierung von Harnsäureglykolen und ihren Halbäthern hat diese Bedenken nunmehr zerstreut, indem sie nachwies, daß das fragliche Hydroxy an 4 durch Veresterung mit Essigsäure nachzuweisen ist. Dieser Schluß gilt mit der Sicherheit, mit der überhaupt aus Umsetzungen auf das Vorhandensein einer bestimmten Konstitution geschlossen werden kann; was übrigens den Organiker

¹⁾ Vgl. H. Biltz u. P. Damm, Ann. Chem. 406, 48 (1914); 413, 175, 193 (1916).

²⁾ H. Biltz u. P. Damm, Ann. Chem. 406, 42 (1914).

³⁾ Vgl. H. Biltz u. P. Damm, Ann. Chem. 406, 47 (1914); H. Biltz u. R. Lemberg, Ann. Chem. 432, 139, 144 (1923).

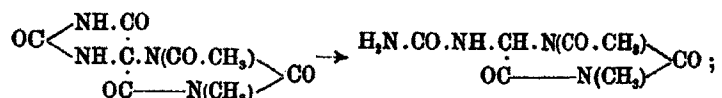
⁴⁾ W. Klemm, Manuskript-Dissertation, Breslau 1923, S. 40.

besonders interessiert, da seine Formeln Umsetzungsmöglichkeiten veranschaulichen sollen.

Eine Sonderstellung nehmen in der Reihe der untersuchten Harnsäureglykole die der Harnsäure selbst und der Harnsäuren mit Methyl in 9 und 3,9 ein. Sie erleiden unter dem Einfluß kochenden Essigsäureanhydrids — und das Harnsäureglykol auch bei Zimmertemperatur mit Essigsäureanhydrid und etwas Schwefelsäure — eine Austausch-Umlagerung zu den entsprechenden Spirodihydantoinen, wobei mehr oder weniger Acetyl aufgenommen wird: Formel I \rightarrow Formel II.

Besonders interessiert diese Umsetzung beim 9-Methyl-harnsäureglykol, weil sie zur Mono-acetyl-Verbindung des noch nicht bekannten 3-Methyl-spirodihydantoins führt. Dieser wiederholt, aber stets vergeblich gesuchte Stoff vervollständigt die Reihe der Spirodihydantoinen in erwünschter Weise. Jetzt fehlen nur noch das isomere 1-Methyl-spirodihydantoin und das 1,3-Dimethyl-spirodihydantoin. Die Erfahrungen, die wir mit dem 3-Methyl-spirodihydantoin machten, bestätigen die Vermutung, daß gerade solche Spirodihydantoinen, die nur in einem Ringe substituiert sind, minder beständig sind.

Über den höchst interessanten Abbau der Acetylverbindungen des 3-Methyl- und des 1,7-Dimethyl-spirodihydantoinen durch heißes Wasser ist in den folgenden Abhandlungen 4 und 5 berichtet. Es entstehen unter Aufspaltung des einen Ringes und Austritt von CO acetylierte Allantoine, z. B.



auch Zwischenglieder dieses Abbaues, bei denen Aufspaltung des einen Ringes eingetreten, aber noch kein Kohlenstoff ausgetreten ist, wurden in der Reihe der 9-Methyl-harnsäure gefaßt, vgl. Abhandlung 4.

Für den Mechanismus der Umsetzungen von Harnsäureglykolen und ihren Äthern durch kochendes Essigsäureanhydrid ergibt sich:

1. Bei den Volläthern verhindern die Alkoxye an 4 und 5 Abbauten und Umlagerungen völlig. Erfolge kann nur Acetylierung an 7; und bei Methyl 1,3- ein Übergang in 1,3-Dimethyl-5-alkoxyl-isoharnsäuren.

2. Auch bei den Halbäthern ist durch das an 5 stehende Alkoxye eine gewisse Festigung geschaffen. Umlagerungen zu Spirodihydantoinen bleiben aus. Das Hydroxyl an 4 und evtl. Wasserstoff an 7 werden acetyliert. Bei langer Einwirkung kann die Bindung 3,4 aufgehen, worauf Abbau zu acetylierten 5-Alkoxye-hydantoylamiden erfolgt.

3. Wenn in Harnsäureglykolen Stelle 7 frei ist, kann dort Acetyl eintreten, und dadurch das an 5 stehende Hydroxyl gelockert werden, so daß Spirodihydantoin-Umlagerung eintritt. Das erfolgt bei den Methyl-Harnsäuren 9- und 3,9-. Ebenso wirkt bei der Harnsäure das NH in 7. Bei 1,3-Dimethyl-harnsäure erfolgt Abbau im Fünfringe.

Wenn Stelle 7 besetzt ist — so bei Methyl 3,7-; 7,9- —, bleibt Spirodihydantoin-Umlagerung aus. Die Hydroxye werden acetyliert.

Wie auch sonst, nimmt 1,3-Dimethyl-harnsäureglykol eine Sonderstellung ein. In ihm ist der Fünfring gegenüber dem Sechsring gelockert, so daß in ihm Abbauten erfolgen (Abhandlung 2).

Die im Vorstehenden skizzierten Untersuchungen finden sich in den Abhandlungen 2, 4, 5. Abhandlung 3 enthält einige vereinzelte Beobachtungen, die für die Untersuchung nützlich waren, aber keiner näheren Besprechung bedürfen. Von größerem Interesse sind aber Exkurse in die Allantoin-Chemie, die sich in den Abhandlungen 4, 5, 6 finden. Es handelt sich um Acetyl-derivate von Allantoinen, die teils beim Abbau der entsprechenden Spiro-dihydantoin-Verbindungen, teils aus den Allantoinen durch Acetylieren erhalten wurden. Viel versprechend ist die durch zwei Beispiele in der 6. Abhandlung belegte Möglichkeit, Allantoine bei Zimmertemperatur durch Essigsäureanhydrid und einige Tropfen konz. Schwefelsäure zu acetylieren, wobei zwei Acetyle eintraten. In der gleichen Abhandlung wurde gezeigt, daß Allantoine durch energische Einwirkung heißen Essigsäureanhydrids im offenen

Harnstoffreste abgebaut werden können, wobei acetylierte 5-Amino-hydantoine entstanden. Über das sehr eigenartige Verhalten des 1,8-Dimethyl-allantoins und seiner Acetyl-derivate bei dieser Umsetzung ist am Schlusse berichtet.

Unsere Versuche mit Allantoinen sind nicht zu einem Abschluß gediehen. Sie weisen aber neue Umsetzungsmöglichkeiten, die ein tieferes Eindringen in die Allantoin-Chemie versprechen. Eine Lösung der Frage, inwieweit für Allantoine die Oxyacetylendiurein-Formel erforderlich ist, könnte sich daraus ergeben.

Mitteilung aus dem Chemischen Institute der Universität zu Breslau

2. Über die Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Harnsäureglykole und ihre Äther, I

(1,3-, 3,7-, 7,9-Dimethyl-harnsäure; 7,9-Diäthyl-harnsäure)

Von Heinrich Biltz und Lotte Loewe

(Eingegangen 23. Juli 1934)

Die Glykole der in dieser Abhandlung zusammengefaßten Harnsäuren erleiden bei der Acetylierung mit Essigsäureanhydrid keine „Austausch-Umlagerung“ zu Spirodihydantoinen. Wie in der vorstehenden Einführung gezeigt ist, treten Acetyle vorwiegend an Sauerstoff; schwerer an den Stickstoff in 7. Gelegentlich schließen sich Abbauten an, zumal bei 1,3-Dimethyl-harnsäureglykol. Entsprechend verhalten sich Voll- und Halbäther der Glykole. Im folgenden seien kurz die gemachten Erfahrungen zusammengestellt.

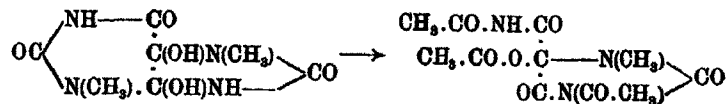
7,9-Dimethyl-harnsäureglykol, dessen Beständigkeit bekannt ist, lieferte bei einer Kochdauer von 2 Minuten eine Monoacetylverbindung, die Acetoxyl jedenfalls an der besonders reaktionsfähigen Stelle 5 enthält; bei längerer, zweckmäßig 2stündiger Kochdauer eine Diacetylverbindung. Mittlere Zeiten ergaben Gemische. Wurde wesentlich länger, z. B. 6 Stunden, gekocht, so waren nur Schmierer zu erhalten. Die Mono-acetyl-Verbindung ließ sich mit alkoholischer Ammoniaklösung zum Glykol zurückverseifen.

7,9-Diäthyl-harnsäureglykol lieferte in etwa 2 Stdn. eine Diacetylverbindung. Eine Mono-acetyl-Verbindung wurde nicht gefaßt; bei Zimmertemperatur löste sich das Glykol glatt in der 10fachen Menge Essigsäureanhydrid ohne Veränderung;

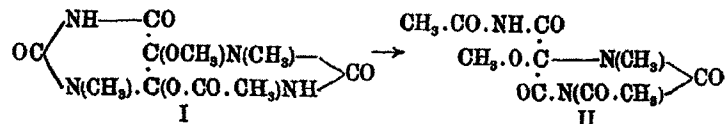
kurzes Kochen veränderte ebenfalls nicht; etwas längeres Kochen ergab schon die Diacetylverbindung.

Die nur schwer zugänglichen Halb- und Volläther der 7,9-Dialkyl-harnsäureglykole wurden nicht geprüft.

Von der 3,7-Dimethyl-harnsäure wurden sowohl das Glykol, als auch seine Äther untersucht. Vom 3,7-Dimethyl-harnsäureglykol war eine Mono-acetyl-Verbindung nicht zu fassen. Bei einer Kochdauer von 4 Minuten bis 2 Stunden (Optimum 30 Minuten) entstand die Diacetylverbindung. Bei 4—8 stündiger Kochdauer erfolgte Abbau zu 1-Methyl-3,7-diacetyl-5-acetoxyl-hydantoylamid.



Die Halbäther des 3,7-Dimethyl-harnsäureglykols verhielten sich entsprechend. Der Methylhalbäther lieferte bei 1/4 stündiger Kochdauer eine O-Mono-acetyl-Verbindung (Formel I), bei 8 stündiger Kochdauer aber das 1-Methyl-5-methoxyl-3,7-diacetyl-hydantoylamid (Formel II)¹⁾, das sich zu dem



bekanntem 1-Methyl-5-methoxyl-hydantoylamid verseifen ließ. Aus dem Äthylhalbäther wurde das entsprechende 1-Methyl-5-äthoxyl-3,7-diacetyl-hydantoylamid²⁾ gewonnen, dem ebenfalls die Acetyle durch Verseifung entzogen werden konnten. Die Mono-acetyl-Verbindung des Äthylhalbäthers wurde schon früher beschrieben.³⁾

Bei den drei Abbauten zu Hydantoylamiden trat je ein Acetyl nach 7, was bei direkter Acetylierung der fertigen 5-Alkoxy-hydantoylamide nicht erfolgt. Der Grund ist darin

¹⁾ Über seine Mono-acetyl-Verbindung mit Acetyl in 3 vgl. H. Biltz u. P. Damm, Ann. Chem. 406, 94 (1914).

²⁾ Über seine Mono-acetyl-Verbindung vgl. H. Biltz u. F. Lachmann, dies. Journ. [2] 113, 330 (1926).

³⁾ H. Biltz u. P. Damm, Ann. Chem. 406, 49 (1914).

zu erkennen, daß beim Abbau an dem fraglichen Stickstoff in 7 (d. h. an Stelle 1 der Harnsäurezählung) eine Bindung frei wird, und daß an diese das Acetyl tritt.

Der Methylvolläther des 3,7-Dimethyl-harnsäureglykols veränderte sich mit kochendem Essigsäureanhydrid natürlich nicht; er enthält kein acetylierbares Hydroxyl; und der Stickstoff in 7 ist besetzt.

Bei der Verseifung der Diacetylverbindung des 3,7-Dimethyl-harnsäureglykols machten wir eine eigentümliche Beobachtung. Während sich die Acetyle durch wässriges Ammoniak recht glatt herausnehmen lassen, wobei das zugrunde liegende Glykol zurückerhalten wird, wird durch äthylalkoholisches Ammoniak nur das an 4 stehende Alkoxy ver-seift, das an 5 stehende aber durch Äthoxy ersetzt. Einen gleichen Ersatz von Acetoxy durch Äthoxy beschrieb vor einigen Jahren Wieland¹⁾. Mit methylalkoholischem Ammoniak entstand der Methylhalbäther. Unsere Beobachtungen bestätigen erneut die große Neigung zur Bildung der 3,7-Dimethyl-harnsäureglykol-halfäther. Für den Mechanismus der Umsetzung ergibt sich, daß nicht Acetyl abgespalten und ein Hydroxyl an 5 gebildet wird, das dann weiterhin mit Alkohol veräthert wird; sondern daß Acetoxy austritt, und Alkoxy an seine Stelle tritt²⁾. Entsprechend wird bei der Verseifung mit wässriger Ammoniaklösung Acetoxy durch Hydroxyl ersetzt.

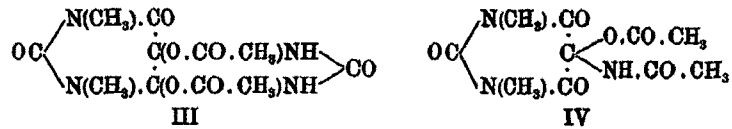
Des weiteren wurde das 1,3-Dimethyl-harnsäureglykol und seine Äther untersucht. Dabei machte sich der schon bekannte geringe Zusammenhalt des Fünfringes dem Sechsringe gegenüber³⁾ bemerkbar: er spaltet leicht auf, und Abbauteile schließen sich an. Das geht so weit, daß 1,3-Dimethyl-harnsäureglykol sich durch kochendes Essigsäureanhydrid überhaupt nicht verestern läßt. Schließlich ergab sich ein Weg zur 1,3-Dimethyl-4,5-diacetoxy-dihydroharnsäure (Formel III), nämlich Einwirkung von Essigsäure-

¹⁾ H. Wieland u. J. Cerezo, Ann. Chem. 457, 249 (1927); vgl. auch die 6. Abhandlung dieser Reihe.

²⁾ Vgl. B. Holmberg, Ber. 60, 2185 (1927).

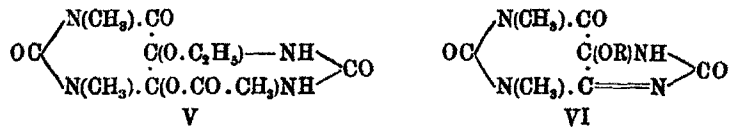
³⁾ Vgl. H. Biltz u. K. Strufe, Ann. Chem. 404, 131 (1914).

anhydrid bei Zimmertemperatur, wenn einige Tropfen Schwefelsäure zugegeben werden. Diese Diacetylverbindung erleidet



bei Einwirkung kochenden Essigsäureanhydrids Abbau zu 1,3-Dimethyl-5-acetoxyl-7-acetyl-uramil (Formel IV). Dieser Abbau erinnert an ähnliche Abbauten, die früher¹⁾ bei der Untersuchung des Theophyllins gefunden waren. Kochender Äthylalkohol ersetzt das an 5 stehende Acetoxyl der eben genannten Uramilverbindung durch Alkoxy. Jodwasserstoff reduziert diese Äthoxyverbindung zu 1,3-Dimethyl-uramil.

Den Halbäther des 1,3-Dimethyl-harnsäureglykols zu acetylieren gelang nicht. Er blieb auch bei längerer Kochdauer im wesentlichen unverändert. Es gelang aber, seine O-Acetylverbindung (Formel V) auf einem Umwege zu erhalten. Die Diacetylverbindung des Glykols (Formel III) setzt sich nämlich mit kochendem Äthylalkohol um, wobei zweifellos das an 5 stehende Acetoxyl durch Äthoxyl ersetzt wird.



Auch aus den Volläthern gelang es nicht, mit Essigsäureanhydrid eine Acetylverbindung, die das Acetyl an 7 hätte tragen können, zu erhalten. Vielmehr spaltete an 4,9 1 Mol Alkohol ab, und es entstanden die recht beständigen 1,3-Dimethyl-5-alkoxyl-isoharnsäuren (Formel VI). Ein gleicher Umsetzungsverlauf war schon früher²⁾ bei den Volläthern des 1,3,7-Trimethyl-harnsäureglykols unter dem Einflusse kochenden Eisessigs beobachtet worden.

Über Acetylverbindungen von 3,9-Dimethyl-harnsäureglykol und seinen Äthern ist in der 5. Abhandlung dieser Reihe berichtet.

¹⁾ H. Biltz u. K. Strufe, Ann. Chem. 404, 187 (1914).

²⁾ H. Biltz, Ber. 43, 3557 (1910).

Unsere Erfahrungen zeigen, daß bei den Harnsäureglykolen und ihren Äthern von den 4 Stickstoffatomen nur das in 7 acetylierbar ist. Also ebenso wie bei den Harnsäuren selbst.¹⁾ Das war nicht vorauszusehen, weil dieser Stickstoff in den Harnsäuren neben der Doppelbindung 4,5 steht, diese Doppelbindung aber in den Glykolen und ihren Äthern fehlt. Auf eine theoretische Behandlung dieser Verhältnisse soll später zurückgekommen werden.

Beschreibung der Versuche

Reihe der 7,9-Dimethyl-harnsäure

Monoacetyl-7,9-dimethyl-harnsäureglykol²⁾

Ein Gemisch von 2 g 7,9-Dimethyl-harnsäureglykol³⁾ und 40 g Essigsäureanhydrid wurde in einem Kölbchen mit angeschliffenem Steigrohre 2 Minuten im Sieden erhalten. Als bald wurde bei Unterdruck auf dem Wasserbade eingedampft, und der sirupöse Rückstand mit 15 ccm Essigester aufgenommen. Beim Kühlen krystallisierten 1,2 g Rohprodukt, und aus der eingengten Mutterlauge noch 0,3 g. Umkrystallisiert wurde aus Wasser, Essigester oder Alkohol. Feine vierseitige Prismen mit schräger oder dachförmiger Endigung; meist zu Büscheln verwachsen. Schmp. 195° (k. Th.) unter starker Bläschenbildung.

0,0962 g Subst.: 0,1401 g CO₂, 0,0382 g H₂O. — 0,1014, 0,1048 g Subst.: 18,5 (22°, 749 mm⁴⁾, 18,9 (16,5°, 746 mm) ccm N.

C ₉ H ₁₂ O ₆ N ₄	Ber. C 39,7	H 4,4	N 20,6
	Gef. „ 39,7	„ 4,4	„ 20,3, 20,5

Leicht löslich in siedendem Wasser, Äthyl- und Methylalkohol, Eisessig, Essigester, Aceton; sonst wenig oder nicht. Diazomethan, aus Nitrosomethylurethan, lieferte einen Sirup,

¹⁾ H. Biltz u. H. Pardon, dies. Journ. [2] 134, 310 (1932).

²⁾ Zuerst beschrieben von W. Klemm, Manuskript-Dissertation, Breslau 1923, S. 82.

³⁾ H. Biltz, Ber. 43, 1515 (1910); H. Biltz u. R. Lemberg, Ann. Chem. 432, 148 (1923). Der Schmelzpunkt eines aus Wasser umkrystallisierten Präparats wurde etwas höher gefunden, als früher angegeben war, nämlich bei 185° (k. Th.) unter Rötung und Zersetzung.

⁴⁾ Der Stickstoff wurde bei den Makrobestimmungen, wenn nichts anderes angegeben ist, über 23 prozent. Kalilauge abgelesen.

aus dem sich in Monaten allmählich ein wenig Tetramethylspirodihydantoin abschied (ber. N 23,3%, gef. N 23,6%).

Verseifung. Die Abspaltung des Acetyls bereitete Schwierigkeiten. Sie gelang erst mit alkoholischer Ammoniaklösung. Eine Lösung von 0,5 g Acetylverbindung in 10 ccm alkoholischer Ammoniaklösung wurde 5 Minuten gekocht und dann eingedampft. Der Rückstand gab beim Umkrystallisieren aus entwässertem Alkohol 0,3 g 7,9-Dimethyl-harnsäureglykol, Schmp. 177—178° (k. Th.) unter Aufschäumen und Rötung.

7,9-Dimethyl-4,5-diacetoxy-4,5-dihydro-harnsäure
(Diacetyl-7,9-dimethyl-harnsäureglykol)

Aus 2 g 7,9-Dimethyl-harnsäureglykol und 50 ccm Essigsäureanhydrid wurde durch 2stündiges Kochen, Eindampfen bei Unterdruck und Krystallisieren aus 20 ccm Essigester 1,5 g Rohprodukt erhalten. Umkrystallisiert wurde aus Essigester. Langgestreckte, rechteckig abgeschnittene Prismen oder beiderseits zugespitzte Nadeln. Schmp. 165° (k. Th.).

0,1027 g Subst.: 0,1588 g CO₂, 0,0488 g H₂O. — 0,1078 g Subst.: 16,8 ccm N (20°, 745 mm, 50 prozent. KOH).

C ₁₁ H ₁₄ O ₇ N ₄	Ber. C 42,0	H 4,5	N 17,8
	Gef. „ 42,2	„ 5,3	„ 17,7

Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Essigester; kaum in Äther. Beim Abrauchen mit konz. Salzsäure auf dem Wasserbade erfolgte Zersetzung, als deren Produkt reichlich Ammoniumchlorid gefaßt wurde.

Versuche, 7,9-Dimethyl-harnsäureglykol durch ausgedehnte Einwirkung kochenden Essigsäureanhydrids in 1,3-Dimethylspirodihydantoin bzw. Acetylderivate von ihm überzuführen, führten nicht zum Ziele. Nach 6 stündiger Kochdauer wurde aus 2 g in 40 ccm etwa 0,8 g der eben beschriebenen Diacetylverbindung erhalten. Erwähnt sei, daß eine Überführung in 1,3-Dimethylspirodihydantoin ebenfalls nicht gelang, als 7,9-Dimethyl-harnsäureglykol mit alkoholischer Salzsäure bei 45° abgeraucht wurde (keine Einwirkung); oder mit konz. Schwefelsäure 1/2 Stunde im Wasserbade erhitzt wurde¹⁾ (weitgehende Zersetzung).

¹⁾ Aufarbeitung nach Ann. Chem. 413, 84 (1916).

Reihe der 7,9-Diäthyl-harnsäure

7,9-Diäthyl-4,5-diacetoxyl-4,5-dihydro-harnsäure
(Diacetyl-7,9-diäthyl-harnsäureglykol)

Eine Lösung von 2 g 7,9-Diäthyl-harnsäureglykol¹⁾ in 20 ccm Essigsäureanhydrid wurde 2 $\frac{1}{2}$ Stunden (vgl. unten) im Sieden erhalten und dann bei Unterdruck eingedampft. Um alles Lösungsmittel möglichst vollständig zu entfernen, wurde der Rückstand mehrfach mit Essigester abgeraucht. Erst jetzt ließ er sich aus 10 ccm Essigester durch Abkühlen und vorsichtigen Zusatz von etwas Äther krystallisieren. Ein weiteres Umkrystallisieren aus Essigester oder Alkohol machte nunmehr keine Schwierigkeiten mehr. Ausbeute an reinem Präparate 0,5 g. Rechteckig abgeschnittene Prismen. Schmelzpunkt 162—165° (k. Th.). Wurde bei der Darstellung des Stoffes etwa 6 Stunden gekocht, so war nichts Festes mehr zu fassen.

0,1005, 0,1196 g Subst.: 14,7 (18°, 752 mm), 17,3 (20°, 752 mm, 50 proz. KOH) ccm N.

$C_{13}H_{18}O_4N_4$ Ber. N 16,4 Gef. N 16,6, 16,4

Der Stoff löste sich leicht in Alkohol, Essigester, Chloroform; wenig in Wasser; kaum in Äther. Bemerkenswert sei, daß er sich beim Aufbewahren, auch im Exsiccator, anscheinend langsam verändert, was sich an einem Herabgehen des Schmelzpunktes, z. B. auf 145°, zeigte. 2 stündiges Kochen seiner alkoholischen Lösung veränderte ihn nicht. Eine Verseifung durch alkoholisches Ammoniak war nicht zu erreichen; Verschmierung trat dabei ein.

Mit Essigsäureanhydrid und wenig Schwefelsäure ließ sich die eben beschriebene Diacetylverbindung bei Zimmertemperatur nicht erhalten; es entstand eine Schmiere, aus der nichts Krystallisierbares mehr herauszuarbeiten war.

Eine Mono-acetyl-Verbindung war nicht zu fassen. Schon nach 4 Minuten langem Kochen einer Lösung von 1 g 7,9-Diäthyl-harnsäureglykol in 40 ccm Essigsäureanhydrid wurde 0,4 g der Diacetylverbindung durch langsames Anarbeiten

¹⁾ H. Biltz, Ber. 43, 1517 (1910).

gewonnen. Für ihre Darstellung dürfte eine noch kürzere Kochdauer als oben angeführt ist — etwa $\frac{1}{3}$ Stunde —, zu empfehlen sein.

Reihe der 3,7-Dimethyl-harnsäure

Das Ausgangsmaterial wurde durch Oxydation von Theobromin¹⁾ als Nebenprodukt neben Iso-apokaffein gewonnen, worüber neuerdings ausführlicher berichtet worden ist.²⁾ So wurden etwa 10% Ausbeute erhalten. Umkrystallisiert wurde aus der 10- bis 11fachen Menge Wasser. Schmp. 203—204° (k. Th.) u. Zers.

Versuche zur Herstellung eines Monoacetyl-3,7-dimethyl-harnsäureglykols

Das Ziel wurde nicht erreicht. Wurde 3,7-Dimethyl-harnsäureglykol mit der 20fachen Menge Essigsäureanhydrid 4 Minuten oder mit einem gleichteiligen Gemische von Essigsäureanhydrid und Eisessig 30 Minuten gekocht, so entstand die Diacetylverbindung; bei wesentlich kürzerer Einwirkung erfolgte keine Umsetzung; ebensowenig bei $\frac{1}{2}$ stündigem oder 3 stündigem Erhitzen mit Eisessig zum Sieden.

3,7-Dimethyl-4,5-diacetoxyl-4,5-dihydro-harnsäure (Diacetyl-3,7-dimethyl-harnsäureglykol)

Eine Lösung von 2 g 3,7-Dimethyl-harnsäureglykol in 20 ccm Essigsäureanhydrid wurde $\frac{1}{2}$ Stunde im Sieden erhalten. Der bei Unterdruck erhaltene, braune Abdampfückstand wurde aus 15 ccm Essigester krystallisiert und in gleicher Weise umkrystallisiert. Ausbeute 1,6 g. Die Ausbeute sank, als bei der Darstellung 1 Stunde gekocht wurde, auf 0,7 g, bei 2 stündigem Sieden auf 0,5 g. Blättchen von rhombischem Umriss. Schmp. 166° (k. Th.) ohne Zersetzung.

0,1024 g Subst.: 0,1588 g CO₂, 0,0470 g H₂O. — 0,0994 g Subst.: 15,7 ccm N (20°, 752 mm, 50prozent. KOH).

C ₁₁ H ₁₄ O ₇ N ₄	Ber. C 42,0	H 4,5	N 17,8
	Gef. „ 42,2	„ 5,1	„ 18,1

¹⁾ H. Biltz u. P. Damm, Ber. 46, 3666 (1913).

²⁾ H. Biltz u. L. Loewe, Ber. 64, 1014 (1931).

Der Stoff löste sich reichlich in Äthyl- und Methylalkohol, Essigester; langsam und wohl unter Veränderung im Wasser; wenig in anderen organischen Lösungsmitteln; kaum in Äther. Diazomethan, aus Nitrosomethylurethan, führte in nicht krystallisierbare Schmierem über.

Verseifung. 1 g der eben beschriebenen Diacetylverbindung löste sich unter Wärmeabgabe in 5 ccm konz. wässriger Ammoniaklösung. Durch Eindunsten im Vakuumexsiccator und Verreiben des gelben, schmierigen Rückstandes mit Wasser wurde 0,5 g 3,7-Dimethyl-harnsäureglykol erhalten, das an Schmelz- und Mischschmelzpunkt und Krystallform erkannt wurde.

Überführung in den 3,7-Dimethyl-harnsäureglykol-äthylhalbäther. 1 g Diacetylverbindung wurde mit 15 ccm gesättigtem alkoholischen Ammoniak 5 Minuten gekocht. Beim Eindunsten der Lösung über Nacht schieden sich 0,7 g Rohprodukt aus, das mit warmem Wasser aufgenommen und mit Salzsäure gefällt wurde. Umkrystallisiert wurde aus Wasser oder Alkohol. Ausbeute 0,5 g. Schmp. 225° (k. Th.). Der Schmelzpunkt eines Gemisches mit einem reinen Vergleichspräparate¹⁾ (Schmp. 229°) lag bei 226°. (Ber. N 21,7%, gef. N 21,6%).

In entsprechender Weise wurde mit methylalkoholischem Ammoniak der bekannte 3,7-Dimethyl-harnsäureglykol-methylhalbäther vom Schmp. 240° (k. Th.) erhalten; sein Mischschmelzpunkt mit einem reinen Vergleichspräparate²⁾ (247 bis 248°) lag bei 245°.

1-Methyl-3,7-diacetyl-5-acetoxyl-hydantoylamid

3,7-Dimethyl-harnsäureglykol erlitt bei längerer Einwirkung von siedendem Essigsäureanhydrid einen Abbau. So, als 2 g und 40 ccm Essigsäureanhydrid 4 Stunden oder mehr gekocht wurden. Durch Eindampfen und Krystallisieren aus Essigester wurde 0,6 g erhalten. Umkrystallisiert wurde aus Alkohol, wobei sich weder Schmelzpunkt noch Krystallform änderten. Prismen mit rechteckig angesetzter Endfläche. Schmp. 150—152° (k. Th.).

¹⁾ H. Biltz u. P. Damm, Ann. Chem. 406, 43 (1914). Über seine Beständigkeit gegen alkoholisches Ammoniak, vgl. ebendort S. 46.

²⁾ H. Biltz u. P. Damm, Ann. Chem. 406, 50 (1914).

0,1004 g Subst.: 0,1633 g CO₂, 0,0419 g H₂O. — 0,0993, 0,1011 g Subst.: 12,6 (17°, 742 mm), 12,4 (17°, 769 mm) ccm N.

C ₁₁ H ₁₃ O ₇ N ₃	Ber. C 44,1	H 4,4	N 14,1
	Gef. „ 44,4	„ 4,7	„ 14,3, 14,3

Reichlich löslich in Wasser, Alkohol, Essigester; kaum in Äther. Eine glatte Verseifung gelang weder beim Kochen der wässerigen Lösung, noch mit alkoholischer Ammoniaklösung.

Versuche, den 3,7-Dimethyl-harnsäureglykol-volläther zu acetylieren

2 g 3,7-Dimethyl-harnsäureglykol-dimethyläther¹⁾ und 40 ccm Essigsäureanhydrid wurden 2 Stunden im Sieden erhalten. Beim Aufarbeiten wurde 1 g des Ausgangsmaterials zurückerhalten und durch mehrfaches Umkrystallisieren gereinigt; es wurde durch Schmelzpunkt und Analyse sichergestellt. Ein Teil des Ausgangsstoffes war bei der langen Acetylierung ersichtlich abgebaut worden; die Acetylierung war mit Absicht so lange ausgedehnt worden, um Eintritt von Acetyl, falls er überhaupt möglich ist, zu erzwingen.

3,7-Dimethyl-4-acetoxyl-5-methoxyl-4,5-dihydro-harnsäure

(O-Monoacetyl-3,7-dimethyl-harnsäureglykol-methylhalbäther)

3,7-Dimethyl-harnsäureglykol-methylhalbäther wurde nach der Dammschen Vorschrift²⁾ entweder aus dem Volläther oder unmittelbar aus Theobromin mit gutem Erfolge gewonnen. Ein Gemisch von 1 g mit 15 ccm Essigsäureanhydrid wurde 15 Minuten im Sieden gehalten; dann wurde die Lösung in einem Bechergläschen auf 5 ccm eingekocht, gekühlt, und mit etwa 10 ccm Äther versetzt. Es schieden sich 0,6 g Rohprodukt ab, das unter schnellem Arbeiten aus Alkohol ohne wesentliche Änderung des Schmelzpunktes umkrystallisiert werden konnte. Schmp. 180° (k. Th.) ohne Zers. Schräg abgeschnittene Prismen oder zu Büscheln vereinigte Nadeln.

0,1000 g Subst.: 0,1527 g CO₂, 0,0347 g H₂O. — 0,0993 g Subst.: 17,35 ccm N (23°, 751 mm).

¹⁾ H. Biltz u. P. Damm, Ann. Chem. 406, 32, 37 (1914).

²⁾ H. Biltz u. P. Damm, Ann. Chem. 406, 50, 51 (1914).

$C_{10}H_{11}O_6N_1$	Ber. C 41,9	H 4,9	N 19,6
	Gef. „ 41,6	„ 5,0	„ 19,4

Löslich in Äthyl- und Methylalkohol, Essigester; kaum in Äther.

Verseifung. Bei etwas längerem Kochen einer alkoholischen Lösung begann Abspaltung von Acetyl, die sich in einem Steigen des Schmelzpunktes, z. B. auf 200° , bemerkbar machte. Mit alkoholischer Ammoniaklösung erfolgte glatte Verseifung zum Halbäther. In ein Gemisch von 0,7 g und 20 ccm entwässertem Alkohol wurde Ammoniak geleitet, bis alles gelöst war. Nach Einengen auf dem Wasserbade auf 10 ccm kristallisierten 0,5 g 3,7-Dimethyl-harnsäureglykol-methylhalbäther aus. Schmp. 245° (k. Th.). Alkyl trat nicht unter Bildung eines Volläthers ein. Dies geschah auch nicht, als die Acetylverbindung mit Natriumalkoholat umgesetzt wurde; bemerkt sei, daß das aus der mit Essigsäure angesäuerten Lösung erhaltene Rohprodukt zunächst bei 225° schmolz, und erst nach Umkristallisieren den richtigen Schmelzpunkt aufwies.

Ein Natriumsalz des 3,7-Dimethyl-harnsäureglykol-methylhalbäthers bildet sich beim Stehenlassen des Halbäthers oder seiner Acetylverbindung mit natriumalkoholathaltigem Alkohol. Es ist sehr hygroskopisch und zersetzt sich bei ungefähr $90-120^{\circ}$. Eine Natriumbestimmung (ber. Na 8,6%, gef. Na 10,0%) bewies, daß 1 Natrium, sicher für den Wasserstoff von 9, eingetreten ist.

Eine entsprechende Acetylverbindung des 3,7-Dimethyl-harnsäureglykol-äthylhalbäthers ist bereits beschrieben¹⁾. Ihre Verseifung zum Äthylhalbäther erfolgte, wie eben beschrieben.

1-Methyl-5-methoxyl-3,7-diacetyl-hydantoylamid

Bei längerer Einwirkung von kochendem Essigsäureanhydrid entstand neben oder statt des Acetyl-methylhalbäthers ein Abbauprodukt. Ein Gemisch von 2 g 3,7-Dimethyl-harnsäureglykol-methylhalbäther und 40 ccm Essigsäureanhydrid wurde 8 Stunden im Sieden erhalten. Nach Einkochen auf 5 ccm schied sich beim Kühlen und Versetzen mit Äther oder

¹⁾ H. Biltz u. P. Damm, Ann. Chem. 406, 49 (1914).

nach Eindampfen bei Unterdruck und Verreiben des Rückstandes mit etwas Alkohol 1,5 g Rohprodukt ab. Umkrystallisiert wurde aus entwässertem Alkohol ohne wesentliche Änderung des Schmelzpunktes. Langgestreckte, feine Prismen mit schrägen, zueinander parallelen Endflächen. Schmp. 126° (k. Th.) ohne Zers.

0,1011, 0,0998 g Subst.: 0,1647, 0,1615 g CO₂, 0,0580, 0,0537 g H₂O.
— 0,1066, 0,1002 g Subst.: 14,45 (17,5°, 752 mm), 13,66 (19°, 759 mm)
ccm N.

C ₁₀ H ₁₅ O ₆ N ₂	Ber. C 44,3	H 4,8	N 15,5
	Gef. „ 44,4, 44,1	„ 6,4, 6,0	„ 15,6, 15,6

Leicht löslich in Alkohol, Essigester, Essigsäureanhydrid, Chloroform, Wasser; sehr wenig in Tetrachlorkohlenstoff; kaum in Äther.

Verseifung. 0,5 g löste sich unter Wärmeabgabe in 5 ccm alkoholischem Ammoniak. Die Lösung wurde auf dem Wasserbade eingedampft. Verreiben des Rückstandes mit wenig entwässertem Alkohol gab 0,2 g 1-Methyl-5-methoxyhydantoylamid¹⁾; Schmp. und Mischschmp. 225° (k. Th.). Ber. N 22,5%, gef. N 22,5%.

1-Methyl-5-äthoxyl-3,7-diacetyl-hydantoylamid

6 g 3,7-Dimethyl-harnsäureglykol-äthylhalbäther und 100 ccm Essigsäureanhydrid wurden 8 Stunden im Kochen gehalten. Der bei Unterdruck erhaltene Abdampfungsrückstand wurde aus Alkohol krystallisiert. Ausbeute 3,2 g. Umkrystallisiert wurde aus Alkohol. Die Kryställchen haben sehr verschiedene Ausbildungsformen, häufig rhombisch oder sechseckig umgrenzte Blättchen, wahrscheinlich triklin, obwohl eine Symmetrieebene oft vorgetäuscht wird. Schmp. 151° (k. Th.) ohne wesentliche Zersetzung.

0,1098 g Subst.: 14,55 ccm N (17°, 745 mm).

C ₁₁ H ₁₅ O ₆ N ₂	Ber. N 14,7	Gef. N 15,0
---	-------------	-------------

Die Löslichkeiten waren die gleichen wie bei der Methoxyverbindung.

Verseifung. 0,5 g und 5 ccm ammoniakalische Ammoniaklösung erwärmten sich. Die Lösung wurde auf dem Wasser-

¹⁾ H. Biltz u. P. Damm, Ann. Chem. 406, 92 (1914).

bade eingedampft, und der Rückstand mit wenig entwässertem Alkohol vermischt. Der Krystallbrei gab auf Ton 0,2 g Ausbeute. Umkrystallisiert wurde aus Alkohol. Blättchen von rhombischem Umriss. Schmp. 185° (k. Th.). Der gleiche Schmelzpunkt war schon früher¹⁾ beobachtet worden, während auf andere Weise hergestellte Präparate um fast 20° höher schmolzen.

Reihe der 1,3-Dimethyl-harnsäure

1,3-Dimethyl-4,5-diacetoxy-4,5-dihydro-harnsäure (Diacetyl-1,3-dimethyl-harnsäureglykol)

Eine Acetylierung durch kochendes Essigsäureanhydrid glückte bei dem nur mäßig beständigen 1,3-Dimethyl-harnsäureglykol nicht. Zwar ließ sich der Stoff bei schnellem Arbeiten aus ihm unverändert umkrystallisieren. Nach längerer Kochdauer ($\frac{1}{2}$ —1 Stunde) wurden beim Abdampfen der Lösung bei Unterdruck rote Produkte erhalten, deren Aufarbeitung ersichtlich schwierig und kaum lohnend erschien. Schließlich gelang die Acetylierung auf folgende Weise:

Ein Gemisch von 1 g 1,3-Dimethyl-harnsäureglykol und 5 ccm Essigsäureanhydrid erwärmte sich nach Zugabe von 3 Tropfen konz. Schwefelsäure stark. Beim Erkalten kamen 0,4 g Krystalle. Das Filtrat erwärmte sich beim Versetzen mit Alkohol unter Essigesterbildung stark und schäumte auf. Es wurde bei milder Temperatur eingedunstet und lieferte noch 0,3 g Diacetylverbindung. Aus entwässertem Alkohol kamen Täfelchen von rhombischem Umriß oder annähernd rechteckige Täfelchen mit abgestumpften Ecken. Schmelzpunkt 160—165° (k. Th.) unter Aufschäumen und Rötung.

3,230 mg Subst.: 5,044 mg CO₂, 1,410 mg H₂O. — 3,984 mg Subst.: 0,635 ccm N (26°, 741,5 mm).

C ₁₁ H ₁₄ O ₇ N ₄	Ber. C 42,0	H 4,5	N 17,8
	Gef. „ 42,6	„ 4,9	„ 17,9

Sehr leicht löslich in Essigsäureanhydrid, Aceton, Chloroform, Essigester; leicht in Alkohol, der sich zum Umkrystallisieren besonders eignet, Methylalkohol, Wasser; kaum in Äther.

¹⁾ H. Biltz u. P. Damm, Ann. Chem. 406, 91 (1914).

1,3-Dimethyl-5-acetoxyl-7-acetyl-uramil

Ein Gemisch von 1,5 g Diacetyl-1,3-dimethyl-harnsäureglykol und 40 ccm Essigsäureanhydrid wurde $1\frac{1}{2}$ bis 2 Stunden gekocht und dann bei Unterdruck auf dem Wasserbade eingedampft. Der Rückstand wurde aus Essigester unter Aufarbeiten der Mutterlauge umkrystallisiert. 1,2 g. Aus Alkohol feine zu Büscheln verwachsene Nadeln. Schmp. 180° (k. Th.) unter Aufschäumen und Bräunlichrotfärbung.

3,544 mg Subst.: 5,852 mg CO_2 , 1,585 mg H_2O . — 3,084 mg Subst.: 0,430 ccm N (22° , 745 mm).

$\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{O}_6\text{N}_3$	Ber. C 44,3	H 4,8	N 15,5
	Gef. „ 45,0	„ 5,0	„ 15,8

Leicht löslich in Essigester, Aceton, Chloroform; löslich in Methyl- und Äthylalkohol, Benzol, Wasser; kaum in Äther.

Darstellung aus 1,3-Dimethyl-7-acetyl-uramil. In ein Gemisch von 0,4 g 1,3-Dimethyl-7-acetyl-uramil¹⁾ und 2 ccm Essigsäureanhydrid wurde lebhaft Chlor geleitet. Aus der Lösung kam bald 0,2 g weniger reines Produkt und aus dem Filtrate davon 0,1 g fast reines Produkt. Gereinigt wurde durch Umkrystallisieren aus Essigester und aus Alkohol. Schmelzpunkt und Krystallform wie oben. Eine N-Bestimmung bestätigte.

1,3-Dimethyl-5-äthoxyl-7-acetyl-uramil.²⁾ Während kochender Methylalkohol das 1,3-Dimethyl-5-acetoxyl-7-acetyl-uramil nicht veränderte, ersetzte Äthylalkohol in ihm das Acetoxyl durch Äthoxyl. Eine Verseifung fand dabei nicht statt.

0,7 g 1,3-Dimethyl-5-acetoxyl-7-acetyl-uramil und 30 ccm entwässert Alkohol wurden 2 Stunden im Kochen gehalten. Beim Eindunsten der Lösung kamen 0,4 g. Aus Essigester flache, gestreckte Prismen mit schräger Endigung; aus Alkohol rechteckige Blättchen. Schmp. etwa 210° (k. Th.) unter Aufschäumen und Rötung.

4,087, 3,898 mg Subst.: 7,012, 6,663 mg CO_2 , 2,245, 2,185 mg H_2O . — 3,181 mg Subst.: 0,428 ccm N (17° , 756 mm).

$\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{O}_6\text{N}_3$	Ber. C 46,7	H 5,9	N 16,3
	Gef. „ 46,8, 46,6	„ 6,1, 6,3	„ 15,8

¹⁾ H. Biltz u. K. Strufe, Ann. Chem. 404, 174 (1914).

²⁾ H. Biltz u. K. Strufe, Ann. Chem. 404, 172 (1914).

Reduktion von 0,1 g mit konz. Jodwasserstoffsäure führte zu 0,05 g 1,3-Dimethyl-uramil.¹⁾ Rötung von 220° ab, Zersetzung bei etwa 300°.

**1,3-Dimethyl-4-acetoxyl-5-äthoxyl-dihydroharnsäure
(1,3-Dimethyl-O-acetyl-harnsäureglykol-äthylhalbäther)**

Kochender Äthylalkohol ersetzte in dem Diacetyl-1,3-dimethyl-harnsäureglykol ein Acetoxyl durch Äthoxyl; zweifellos das an Stelle 5.

Aus einer Lösung von 1,2 g 1,3-Dimethyl-4,5-diacetoxyl-dihydroharnsäure in 40 ccm entwässertem Alkohol krystallisierte nach 2 stündigem Kochen und Einengen 1,1 g rechteckig abgeschnittene Prismen. Schmp. 175—180° (k. Th.) unter schwacher Rötung; bei etwa 190° starke Rötung und Zersetzung.

3,641, 3,759 mg Subst.: 5,901, 6,155 mg CO₂, 1,825, 1,851 mg H₂O.
— 3,263, 2,491 mg Subst.: 0,560 (18°, 749 mm), 0,423 (18°, 746 mm) ccm N.
— 0,0320 mg Subst.: nach Vieböck, 6,6 ccm n/10-Thiosulfat (log. Titer 99085).

C ₁₁ H ₁₈ O ₆ N ₄	Ber. C 43,9	H 5,4	N 18,6	OC ₂ H ₅ 15,0
	Gef. „ 44,2, 44,6 „	5,6, 5,5 „	19,8, 19,6 „	„ 15,2

**Versuch, den 1,3-Dimethyl-harnsäureglykol-äthylhalbäther
zu acetylieren**

Diese Versuche hätten zu dem eben beschriebenen Stoffe führen können. Es war aber nicht der Fall. Eine Reihe von Versuchen, bei denen 1 g Halbäther mit 40 ccm Essigsäureanhydrid verschieden lange (1/2, 1, 2, 4, 6 Stunden) im Kochen gehalten war, zeigte, daß der Halbäther sich im wesentlichen nicht veränderte. Ein neuer Beleg für die schon bekannte, außerordentlich große Beständigkeit der 1,3-Dimethyl-harnsäureglykol-halbäther. Nur einmal wurde nach 1 stündiger Kochdauer ein Stoff vom Zersetzungsp. 160° erhalten.

**Versuche, die 1,3-Dimethyl-harnsäureglykol-
dialkylvolläther zu acetylieren**

Die genannten Volläther wurden nach H. Biltz und K. Strufe²⁾ hergestellt. Wie schon damals (vgl. auf S. 169) angegeben wurde, erwies es sich als nötig, schnell zu arbeiten,

¹⁾ H. Biltz u. P. Damm, Ber. 46, 8670 (1913).

²⁾ H. Biltz u. K. Strufe, Ann. Chem. 413, 162—163 (1914).

damit eine Aufspaltung zu 1,3-Dimethyl-5-alkoxyl-pseudoharnsäuren vermieden wird.

Als 1 g Diäthyläther mit 40 ccm Essigsäureanhydrid $\frac{1}{2}$, 1 oder 2 Stunden im Kochen gehalten wurde, wurde jedesmal beim Aufarbeiten 1,3-Dimethyl-5-äthoxyl- Δ -4,9-isoharnsäure in einer Ausbeute von 0,5 bis 0,6 g erhalten. Schmp. 195° (k. Th.) ohne Zers.; ebenso Mischschmelzpunkt. Ber. N 23,3%, gef. N 23,1%.

In gleicher Weise wurde aus dem Dimethyläther die entsprechende 1,3-Dimethyl-5-methoxyl- Δ -4,9-isoharnsäure vom Schmp. 207° (k. Th.) erhalten. Ber. OCH_3 13,7%, gef. OCH_3 14,3%.

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität zu Breslau

3. Acetylierung und Äthylierung von 1,9-Dimethyl-spirodihydantoin und anschließende Versuche

Von Heinrich Biltz und Lottè Loewe

(Eingegangen am 23. Juli 1934)

Bei den in der vorhergehenden Arbeit beschriebenen Umsetzungen des 3,7-Dimethyl-harnsäureglykols hätten unter Austausch-Umlagerung Acetyl-derivate des 1,9-Dimethyl-spirodihydantoin entstehen können. Um ihr Erkennen zu erleichtern, stellten wir solche Acetyl-derivate unmittelbar aus 1,9-Dimethyl-spirodihydantoin her. Im Anschluß wurde das 1,9-Dimethyl-spirodihydantoin äthylirt, was an den reaktionsfähigen Stellen 3 und 7 bemerkenswert glatt erfolgte. Angefügt sind schließlich einige weitere Versuche der Acetylierung und Äthylierung verwandter Stoffe.

Gemeinsam ist allen Versuchen, daß sie die verschiedenen NH in ihrem Verhalten gegen Alkylierungs- und Acylierungsmittel charakterisieren.

Versuche

Die Herstellung von 1,9-Dimethyl-spirodihydantoin konnte gegen die bisherige Vorschrift¹⁾ vereinfacht werden. Wie angegeben, wurden 20 g konz. Schwefelsäure mit 5 g 3,7-Dimethyl-harnsäureglykol $\frac{1}{2}$ Stde. im Wasserbade erwärmt; die Lösung wurde abgekühlt und mit 80 ccm Wasser verdünnt. Ohne Entfernung der Schwefelsäure durch Bariumchlorid wurde jetzt einfach durch Eiswasser gekühlt und mit einem Glasstabe kräftig umgerührt, worauf innerhalb 2 Stunden 1,5 g des Um-

¹⁾ H. Biltz u. M. Bergius, Ann. Chem. 418, 84 (1916).

setzungsprodukts auskrystallisierten. Die Ausbeute war somit die gleiche wie bei der früheren, umständlicheren Arbeitsweise.

1,9-Dimethyl-3-acetyl-spirodihydantoin

1 g 1,9-Dimethyl-spirodihydantoin und 40 ccm Essigsäureanhydrid wurden 2 Stunden unter Rückfluß gekocht. Der bei Unterdruck erhaltene Abdampfungsrückstand wurde aus Essigester umkrystallisiert. Ausbeute 1 g. Umkrystallisieren aus Alkohol steigerte den Schmelzpunkt nur noch um 1°, nämlich auf 176° (k. Th.) ohne Zers. Ebenso lag der Schmelzpunkt, als aus Essigsäureanhydrid umkrystallisiert wurde.

0,1000 g Subst.: 0,1559 g CO₂. — 0,0720 g Subst.: 0,0285 g H₂O. —
0,0765 g Subst.: 14,45 ccm N (17°, 755 mm, 50 Prozent. KOH).

C ₉ H ₁₀ O ₆ N ₄	Ber. C 42,5	H 4,0	N 22,1
	Gef. „ 42,5	„ 4,4	„ 22,0

Löslich in Wasser, Alkohol, Essigester; wenig in Essigsäureanhydrid; kaum in Äther, Benzol.

1,9-Dimethyl-3,7-diacetyl-spirodihydantoin

Eine Lösung von 2 g 1,9-Dimethyl-spirodihydantoin in 40 ccm Essigsäureanhydrid wurde 6 Stunden im Kochen gehalten und dann bei Unterdruck auf dem Wasserbade eingedampft. Der Rückstand wurde aus Essigester krystallisiert. Derbe, flächenreiche Krystalle. Ausbeute 1,7 g. Schmp. 136° (k. Th.) ohne Zers.

2,995 mg Subst.: 0,498 ccm N (15°, 748 mm).

C ₁₁ H ₁₂ O ₈ N ₄	Ber. N 18,9	Gef. N 19,2
---	-------------	-------------

Sehr leicht löslich in Essigester, Aceton, Chloroform; leicht im Methylalkohol, Benzol; weniger in Äthylalkohol; kaum in Äther. Beim Erwärmen mit Wasser entwich Kohlendioxyd; ersichtlich sind die Fünfring-Systeme durch die Acetylene gelockert, welcher Einfluß in den folgenden Abhandlungen weiter behandelt wird. Ein Abbauprodukt konnte bislang nicht gefaßt werden.

Interessant ist, daß das isomere 3,7-Dimethyl-spirodihydantoin nur eine Diacetylverbindung bildet. Wir haben den Klemmschen Versuch¹⁾ wiederholt und vollkommen be-

¹⁾ H. Biltz u. W. Klemm, A. 448, 153 (1926).

stätigt; nur beobachteten wir für die Diacetylverbindung den etwas höheren Schmp. 178°. Eine Monoacetylverbindung wurde nicht erhalten. Der Grund für den Unterschied beider Spiroverbindungen liegt sicher darin, daß bei 3,7-Dimethyl-spirodihydantoin die zwei weniger aciden Stellen 1 und 9 für den Eintritt von Acetyl zur Verfügung stehen, die beide lebhaft Acetyl aufnehmen, so daß die Stufe einer Mono-acetyl-Verbindung übersprungen wird. In unserem Falle der 1,9-Reihe stehen einer Acetylierung nur die aciden Stellen 3 und 7 zur Verfügung. Da Acetyl an sie weniger leicht tritt, ist verständlich, daß zunächst eine Mono-acetyl-Verbindung sich bildet und zu fassen ist.

1,9-Dimethyl-3,7-diäthyl-spirodihydantoin

Diazoäthanlösung wirkte auf 1,9-Dimethyl-spirodihydantoin stürmisch ein. In $\frac{1}{2}$ Stunde war alles gelöst, und die Umsetzung beendet. Doch blieb die gelbe Lösung zur Sicherheit bis zum nächsten Tage stehen. Beim Eindunsten kamen schön ausgebildete, rechteckig abgeschnittene Prismen. Umkrystallisiert wurde aus entwässertem Alkohol. Ausbeute 0,9 g aus 1,5 g. Schmp. 123° (k. Th.) ohne Zers.

0,1089 g Subst.: 0,1959 g CO₂, 0,0661 g H₂O. — 0,1145 g Subst.: 21,4 ccm N (18,5°, 747 mm).

C ₁₁ H ₁₆ O ₄ N ₄	Ber. C 49,2	H 6,0	N 20,9
	Gef. „ 49,1	„ 6,8	„ 21,1

Leicht löslich in Alkohol, Essigester, Benzol; weniger in Methylalkohol; noch weniger in Wasser; sehr wenig in Äther, Petroläther.

Dies Präparat war gleich mit einem früher aus 1,9-Diäthyl-3,7-dimethyl-harnsäure hergestellten Präparate¹⁾.

Tetraäthyl-spirodihydantoin

Diazoäthanlösung aus Nitroso-äthyl-harnstoff wirkte auf Spirodihydantoin lebhaft ein. Zur Vollendung der Äthylierung blieb die noch reichlich Diazoäthan enthaltende Lösung mehrere Tage stehen. Der Abdampfungsrückstand wurde bei etwa 0,02 mm Druck destilliert. Bei 120—140° ging ein

¹⁾ H. Biltz u. Fr. Max, Ann. Chem. 414, 82 (1916).

farbloses dickes Öl über, das auf keine Weise in Krystalle übergeführt werden konnte.

4,907 g Subst.: 0,781 ccm N (22°, 745 mm).

$C_{13}H_{20}O_4N_4$ Ber. N 18,9 Gef. N 18,0

Hiernach sind 4 Äthyle eingetreten. Von weiterer Reinigung, die Schwierigkeiten bereitet, und Untersuchung wurde abgesehen.

Weitere Versuche der Äthylierung von Spirodihantoinen führten nicht zum Erfolge. Es wurden keine krystallisierbaren Produkte erhalten. So bei 3,7-Dimethyl-spirodihantoin, bei 3-Methyl-spirodihantoin und bei 3-Methyl-1-acetyl-spirodihantoin. Der Grund dafür ist darin zu sehen, daß hierbei weniger reaktionsfähige Stellen äthylirt werden sollten, was wohl nicht vollständig glückte, so daß Gemische entstanden. Da die Schmelzpunkte der in Betracht kommenden Stoffe niedrig liegen, ist verständlich, daß eine Krystallisation ausblieb, zumal bei der längeren Einwirkung von Diazoäthan Polyäthylene sich beigemischt haben werden. Nach unseren Erfahrungen gelingen Äthylierungen mit Diazoäthan am besten, wenn die Umsetzung schnell erfolgt, und wenn das Umsetzungsprodukt sich als schwerer löslich ausscheidet.

1-Äthyl-3,7-dimethylkaffolid

Im Anschlusse an die eben beschriebenen Äthylierungen wurde das 3,7-Dimethyl-kaffolid („Iso-apokaffein“) in seine Äthylverbindung übergeführt. Dadurch wird die Reihe der isomeren Äthyl-dimethyl-kaffolide abgeschlossen; das 3-Äthyl-1,7-Dimethyl-kaffolid war von M. Bergius¹⁾, das 7-Äthyl-1,3-Dimethyl-kaffolid von Max²⁾ hergestellt.

0,5 g Iso-apokaffein setzte sich mit ätherischer Diazoäthanlösung (aus Nitroso-äthyl-harnstoff) lebhaft um. Der Abdampfungsrückstand gab nach Verreiben mit wenig Alkohol, Absaugen und Krystallisieren aus wenig Alkohol 0,2 g flache Prismen mit parallelen, schrägen Endigungen, bei denen die spitzwinkligen Ecken manchmal abgestumpft waren. Schmp. 110° (k. Th.).

2,992 mg Subst.: 0,452 ccm N (22°, 754 mm).

$C_9H_{11}O_2N_2$ Ber. N 17,4 Gef. N 17,3

¹⁾ H. Biltz u. M. Bergius, Ann. Chem. 414, 63 (1917).

²⁾ H. Biltz u. Fr. Max, Ann. Chem. 414, 74, 75 (1917).

Sehr leicht löslich in Aceton, Chloroform, Benzol; leicht in Wasser, Methyl- und Äthylalkohol, Essigester, Tetrachlorkohlenstoff; sehr wenig in Äther.

1,3,9-Trimethyl-7-acetyl-spirodihydantoin

Die noch nicht beschriebene Acetylverbindung des „Hypokaffeins“ wurde dargestellt, um sie auf Festhalten des Acetyls zu prüfen. Wie nach seiner Stellung an 7 zu erwarten war, läßt es sich leicht abspalten.

Ein Gemisch von 1 g 1,3,9-Trimethyl-spirodihydantoin¹⁾, und 40 ccm frisch fraktioniertem Essigsäureanhydrid wurde 2 Stunden unter Rückfluß gekocht. Die Lösung wurde bei Unterdruck auf dem Wasserbade eingedampft, und der Rückstand aus Essigester krystallisiert. Es kam 1 g schräg abgeschnittene Prismen. Schmp. 110—120° unter Aufschäumen.

2,548 mg Subst.: 0,444 ccm N (15°, 747 mm).

$C_{10}H_{12}O_6N_4$ Ber. N 20,9 Gef. N 20,2

Beim Umkrystallisieren aus Wasser erfolgte Verseifung zu Hypokoffein.

¹⁾ H. Biltz, Ber. 44, 282 (1911).

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität zu Breslau

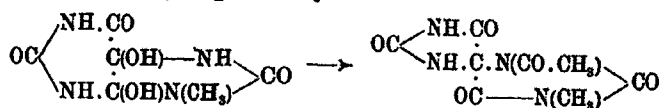
4. Über die Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Harnsäureglykole und ihre Äther, II (9-Methyl-harnsäure)

Von **Heinrich Biltz** und **Lotte Loewe**

(Eingegangen am 23. Juli 1934)

Vom 9-Methyl-harnsäureglykol fehlen die Volläther; die Halbäther wurden nicht geprüft. Die Umsetzung des 9-Methyl-harnsäureglykols mit Essigsäureanhydrid führte zunächst nur zu Schmierem. Klarer zu sehen war erst, als erkannt wurde, daß bei sehr ähnlichen Versuchsbedingungen verschiedene Stoffe entstehen, und daß diese erst gefaßt werden können, wenn bei der Herstellung ganz bestimmte Bedingungen eingehalten werden. Auch das chemische Verhalten der neuen Acetylprodukte war eigenartig; wir glauben aber, in ihrer Erklärung das Richtige getroffen zu haben.

Acetyl ließ sich in 9-Methyl-harnsäureglykol mit Essigsäureanhydrid nicht einführen, ohne daß gleichzeitig eine Umlagerung erfolgt. Schon bei $\frac{1}{4}$ stündiger Kochdauer trat eine „Austausch-Umlagerung“ ein, und es entstand ein Monoacetyl-3-methyl-spirodihydantoin:



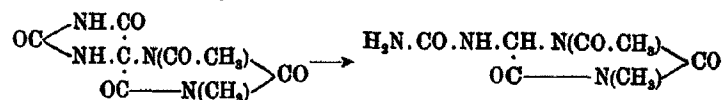
Seine Zugehörigkeit zu den Spirodihydantoinen ergibt sich aus seiner lebhaft und glatt verlaufenen Methylierung mit Diazomethan zu Tetramethyl-spirodihydantoin. Bei Verwendung reiner Diazomethanlösung¹⁾ und vorsichtiger Leitung der Umsetzung konnte das Acetyl erhalten bleiben, wobei das

¹⁾ H. Biltz, Ber. 64, 1146 (1931).

bekanntes 1,3,7-Trimethyl-9-acetyl-spirodihydantoin entstand. Daraus folgt, daß das Acetyl an einer der inneren Stellen 1 oder 9 steht; was von vornherein anzunehmen war, da diese beiden Stellen — als die weniger aziden — die für eine Acetylierung bevorzugten sind. Und zwar in erster Linie die Stelle 1, die der Stelle 7 des Methyl-harnsäureglykols entspricht; und in den Harnsäureglykolen ist 7 die für N-Acetylierung bevorzugte Stelle.

Das 3-Methyl-1-acetyl-spirodihydantoin nahm beim Kochen seiner Lösung in Essigsäureanhydrid ein zweites Acetyl in Stellung 9 auf; dies zweite Acetyl ließ sich — wenn auch unvollkommen — wieder abspalten. Die gleiche Diacetylverbindung entstand aus 9-Methyl-harnsäureglykol bei längerem Kochen seiner Lösung in Essigsäureanhydrid und konnte rein zumeist leichter als die Monoacetylverbindung erhalten werden. Ein zuverlässiger Beweis für die Stellung der beiden Acetyls in 1 und 9 wurde schon früher gegeben.¹⁾ Einwirkung von Diazoäthan lieferte ein Gemisch von 3-Methyl-triäthyl-spirodihydantoin und 3-Methyl-7-äthyl-1,9-diacetyl-spirodihydantoin, das sich durch Krystallisieren trennen ließ. Durch Verseifen der zweitgenannten Verbindung wurde — einstweilen noch nicht rein — 3-Methyl-7-äthyl-spirodihydantoin erhalten.

Sehr bemerkenswert ist die ganz auffallende Unbeständigkeit unseres 3-Methyl-1-acetyl-spirodihydantoin, während die bisher bekannten Spirodihydantoin und ihre Derivate durch besondere Festigkeit hervorragen. Mit Wasser beginnt es schon bei 60° Kohlendioxyd abzugeben und verliert bei weiterem Erwärmen bis zum Kochen ein Mol. CO₂. Dabei entsteht 3-Methyl-1-acetyl-allantoin.



Es handelt sich dabei um die bekannte Umsetzung der Spirodihydantoin zu Allantoinen, die zuerst in Ber. 44, 287 (1911) beschrieben wurde. In den bisher untersuchten Fällen war aber Erhitzen mit basischen Lösungen, wie bas. Bleiacetat

¹⁾ H. Biltz u. L. Loewe, Ber. 64, 1148 (1931).

oder Bariumhydroxyd nötig. In unserem Falle liegt eine eigenartige Labilität des Spirodihydantoin-Systems vor, für die der Grund in der Vollsubstitution nur des einen Ringes und in dem Vorhandensein von Acetyl zu sehen ist.

Das 3-Methyl-1-acetyl-allantoin konnte durch vorsichtiges Erhitzen mit Salzsäure zu 3-Methyl-allantoin verseift werden. Mit Jodwasserstoff wurde es zu 3-Methylhydantoin reduziert. Wichtig ist, daß es aus 3-Methylallantoin durch $\frac{1}{2}$ stündige Einwirkung kochenden Essigsäureanhydrids erhalten werden kann. Denn wir schließen daraus, daß das Acetyl seinen Platz an Stickstoff in 1 hat. Das ist die minder azide Stelle im Ringe. An die entsprechende Stelle des Hydantoins tritt Acetyl zu einer wohl beständigen Acetylverbindung¹⁾. Es ist nicht anzunehmen, daß Acetyl unter dem Einfluß kochenden Essigsäureanhydrids in die offene Harnstoffkette des Allantoins nach 6 tritt, denn dann müßte sich Allantoin selbst acetylieren lassen, was auch bei vielstündigem Kochen nicht der Fall ist²⁾. Der Eintritt eines Acetyls an die Stelle 1 des 3-Methyl-allantoins ist wohl durch eine Anlockerung des Ringes durch das Methyl zu erklären; eine solche fehlt im Allantoin.

Wenn im 3-Methyl-1-acetyl-allantoin das Methyl- und das Acetyl im gleichen Ringe stehen, gilt dasselbe natürlich auch für das 3-Methyl-1-acetyl-spirodihydantoin. Erst durch diese Schlußfolge ist der Stellungsnachweis des Acetyls im Spirostoff geführt.

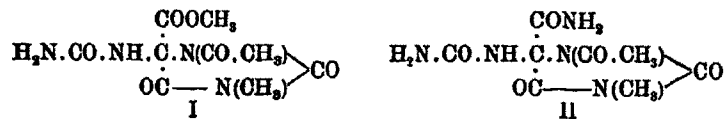
Die 1,9-Diacetylverbindung des 3-Methyl-spiro-dihydantoins besitzt die leichte Aufspaltbarkeit der Mono-acetyl-Verbindung nicht. Sie läßt sich ohne Veränderung aus Wasser umkrystallisieren. Das spricht für die Richtigkeit unserer oben gegebenen Erklärung für den Allantoinabbau der Mono-

¹⁾ 1,3-Diacetyl-hydantoin [L. Siemonsen, Ann. Chem. 333, 129 (1904)] verliert leicht das Acetyl in 3 [C. Harries u. M. Weiss, Ann. Chem. 327, 374 (1903)]. Entsprechend verhalten sich die Acetylverbindungen des 5,5-Bisbromphenyl-hydantoins [H. Biltz, Ber. 41, 1887—1888 (1908)]. Stets sitzt Acetyl an der minder aziden Stelle 1 fester als an der aziden Stelle 3.

²⁾ H. Biltz, Ber. 44, 800, Anm. 1 (1911); neuere Versuche bestätigten den damaligen Befund.

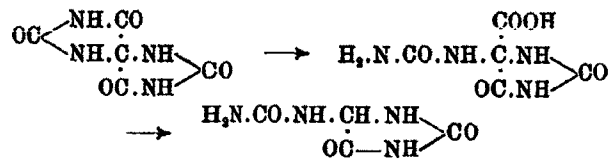
acetyl-Verbindung: wesentlich ist anscheinend, daß nur der eine Ring, dieser aber vollsubstituiert ist, wobei das Acetyl einen fördernden Einfluß ausüben wird, aber vielleicht nicht den maßgebenden. Dadurch findet vielleicht auch die Tatsache eine Erklärung, daß von den Spirodihydantoinen nur die beiden Monomethyl-Verbindungen und die 1,3-Dimethyl-Verbindung, also die Verbindungen, in denen nur der eine Ring Substituenten enthält, bisher nicht dargestellt werden konnten.

Von besonderem Interesse sind zwei Aufspaltungen, die das 3-Methyl-1-acetyl-spirodihydantoin erleidet; und zwar mit siedendem Methylalkohol (nicht mit Äthylalkohol), oder mit Ammoniak bei Zimmertemperatur. Es erfolgt an der Stelle 6,7 Ringöffnung, wobei sich Methylalkohol oder Ammoniak anlagern. Kohlenstoff tritt nicht aus. Es entstehen 3-Methyl-1-acetyl-allantoin-5-carbonsäuremethylester (Formel I) und 3-Methyl-1-acetyl-allantoin-5-carbonsäureamid (Formel II).



Es ist das erste Mal, daß solche Derivate einer Allantoin-5-carbonsäure als Abbauprodukte von Harnsäuren erhalten wurden. Synthetisch wurde vor einigen Jahren das 3,6,8-Trimethyl-allantoin-carbonsäuremethylester und das 3,6-Dimethyl-8-phenyl-allantoin-carbonsäuremethylester dargestellt.¹⁾

Die beiden Allantoin-carbonsäure-Derivate zeigen den Weg, auf dem Spirodihydantoin hydrolytisch aufspalten:

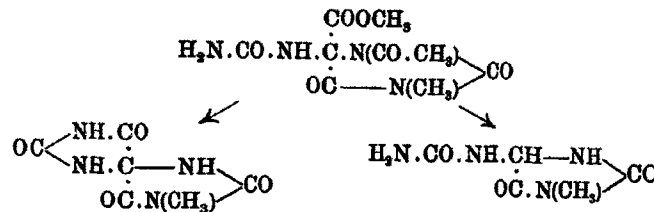


Sie konnten gefaßt werden, weil das Carboxyl bei ihnen durch Ester- oder Amidbildung konserviert wird, während es bei der Hydrolyse sofort als CO₂ austritt.

¹⁾ H. Biltz u. L. Loewe, Ber. 64, 1023—1024 (1931).

Vor allem interessieren sie aber als Derivate der vielgesuchten Allantoin-carbonsäure, bzw. ihres bicyclischen Isomeren, der Oxy-acetylendiurein-carbonsäure, die als das Produkt einer Oxydation von Harnsäure in alkalischer Lösung angenommen wird; beim Ansäuern wird sie aus den beständigen Salzen frei, verliert CO_2 und liefert Allantoin, während sie in stark alkalischer Lösung weiter zu Uroxansäure aufspaltet, wobei die Salzbildung den Austritt von Kohlensäure zurückhält.¹⁾

Der 3-Methyl-1-acetyl-allantoin-5-carbonsäure-methylester gab beim Abrauchen mit Salzsäure zwei Umsetzungen. Einmal trat Methylalkohol aus, Acetyl wurde abgespalten, und es erfolgte Ringschluß zum 3-Methyl-spiro-dihydantoin. Dann aber — und das war die Hauptreaktion — erfolgte unter Abgabe des Acetyls Verseifung des Esters, und unter Austritt von CO_2 entstand 3-Methyl-allantoin.



Die Untersuchung des 3-Methyl-1-acetyl-allantoin-carbonsäureamids wurde zunächst dadurch erschwert, daß der Stoff mit 1 Mol. Wasser krystallisiert, und dies so festhält, daß es durch Erhitzen nicht entfernt werden kann, ohne daß Zersetzung beginnt. Schließlich wurde gefunden, daß die Entwässerung glatt beim Umkrystallisieren aus Methylalkohol gelingt. Die Verhältnisse liegen ähnlich wie bei dem im

¹⁾ Vgl. H. Biltz u. R. Robl, Ber. 54, 2451 (1921); H. Biltz u. F. Max, Ber. 54, 2454 (1921); H. Biltz u. H. Schauder, dies. Journ. [2] 106, 108 (1923); H. Biltz u. G. Schiemann, dies. Journ. [2] 113, 77 (1926); W. Schüler u. W. Reindel, Ztschr. phys. Chem. 208, 248 (1932). Herr Dr. K. R. Jacobi wiederholte die interessantesten Versuche dieser letztgenannten Arbeit. Nach Oxydation von Harnsäure in alkalischer Lösung erhielt er das beschriebene „Trisilbersalz“ in 80% Ausbeute; aus ihm konnte sowohl Allantoin als auch Uroxansäure gewonnen werden. Eine nähere Untersuchung wurde nicht vorgenommen.

folgenden beschriebenen 3-Methyl-spirodihydantoin. Daß wirklich ein Amid vorliegt, ergab sich schließlich daraus, daß der gleiche Stoff aus dem Methylester mit Ammoniak erhalten wurde.

Für die Aufspaltung der Spirodihydantoinen zu Allantoinen gilt nach wie vor die alte Regel, daß als Ort der Aufspaltung die Stelle neben einem NH statt der neben einem NCH_3 bevorzugt wird¹⁾. Die einzige Ausnahme stellt der Abbau von 1,7-Dimethyl-spirodihydantoin zu 1,8-Dimethyl-allantoin dar. Hierüber ist in den nachfolgenden Abhandlungen gehandelt. Für die Aufspaltung neben NH ist wesentlich, daß dort die azide Stelle des Systems ist; und dadurch wird verständlich, daß es zumal basische Mittel sind, die hier angreifen und die Aufspaltung herbeiführen.

In Bestätigung früherer Erfahrungen geben unsere Versuche neue Belege dafür, daß das Zweiringsystem der Spirodihydantoinen durch Säuren begünstigt wird; und daß Basen — in Sonderfällen auch Wasser und Methylalkohol — Aufspaltung des einen Ringes veranlassen.

Ein erfreuliches Ergebnis unserer Beschäftigung mit dem 3-Methyl-1-acetyl-spirodihydantoin und dem 3-Methyl-1,9-diacetyl-spirodihydantoin war, daß eine Abspaltung des Acetyls gelang, und das lange vergeblich gesuchte 3-Methyl-spirodihydantoin erhalten wurde. Abrauchen mit konz. Salzsäure führte zum Ziele. Dabei blieb zunächst eine farblose amorphe Masse, die durch Verreiben mit organischen Lösungsmitteln, wie Äther, Essigester, auf keine Weise zur Krystallisation veranlaßt werden konnte. Erst Zusatz von wenig Wasser half. Es kamen Kristalle, die aber um $\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ reicher waren, als einem Methyl-spirodihydantoin zukommt. Lange glaubten wir, das Anhydrid einer 3-Methyl-allantoin-5-carbonsäure in Händen zu haben, wozu uns zumal seine leichte Titrierbarkeit mit Laugen veranlaßte. Schließlich kamen wir zur Erkenntnis, daß doch das Halbhydrat des 3-Methyl-spirodihydantoin vorlag.

Dazu veranlaßte uns die Acetylierung mit Essigsäureanhydrid, die recht glatt 3-Methyl-1,9-diacetyl-spiro-

¹⁾ H. Biltz u. F. Max, Ber. 54, 2473 (1921).

dihydantoin ergab. Methylierung mit Diazomethan lieferte, wenn auch auffallend langsam, Tetramethyl-spirodihydantoin. In üblicher Weise wurde mit basischem Bleiacetat 3-Methyl-allantoin gewonnen. Auffallend war zunächst, daß unser Stoff sich mit Natronlauge glatt als einbasische Säure titrieren ließ, Versuche mit anderen Spirodihydantoinen lehrten aber, daß die in 3 und 7 stehenden H in ihnen glatt gegen Phenolphthalein titriert werden können: wenn beide NH vorhanden sind, wirkt der Spirostoff zweibasisch; wenn — wie im vorliegenden Falle — nur eins vorhanden ist, einbasisch; und neutral, wenn beide Stellen besetzt sind.

Das $\frac{1}{2}$ Mol. Krystallwasser ging beim Erwärmen fort, und der Rückstand wies annähernd den Schmelzpunkt des wasserfreien 3-Methyl-spirodihydantoin auf, allerdings getrübt durch ein wenig gleichzeitig entstandene Zersetzungsprodukte. Ohne Zersetzung gelang die Wasserabspaltung durch Eindunsten der Lösung des Halbhydrats in entwässertem Alkohol und Umkrystallisieren des Rückstands aus Alkohol. Zweifellos liegt der Stoff schon in dem Rohprodukte von der Darstellung vor, aus dem das Halbhydrat erhalten worden war, entscheidend ist, daß dieses sich aus ihm leichter abscheiden läßt als der Anhydrostoff selbst.

3-Methyl-spirodihydantoin wurde über ein nicht näher aufgeklärtes Silbersalz in das bekannte 3,7-Dimethyl-spirodihydantoin übergeführt.

Beschreibung der Versuche

Versuche, 9-Methyl-harnsäureglykol am Sauerstoff zu acetylieren

Wie im folgenden belegt ist, wirkt kochendes Essigsäureanhydrid auf 9-Methyl-harnsäureglykol nur unter gleichzeitiger „Austausch-Umlagerung“ ein. Als bei Zimmertemperatur 1 g 9-Methylharnsäureglykol und 15 ccm Essigsäureanhydrid mit 3 Tropfen konz. Schwefelsäure versetzt wurde, entstand eine Lösung. Aus ihrem, im Vakuumexsiccator erhaltenen sirupösen Abdampfungsrückstande konnte bei mehreren Versuchen auf keine Weise etwas Festes herausgearbeitet werden.

I. Monoacetylderivat des 3-Methyl-spirodihydantoin

3-Methyl-1-acetyl-spirodihydantoin

Es hat viel Mühe gemacht, die Bedingungen ausfindig zu machen, unter denen der Stoff erhalten werden kann. Schließlich ergab sich folgende Vorschrift: 2 g 9-Methyl-harnsäureglykol, das nicht umkrystallisiert ist, sondern so, wie es bei der Synthese aus Alloxan und Monomethyl-harnstoff¹⁾ erhalten wird, werden mit 40 ccm frisch fraktioniertem Essigsäureanhydrid zum Kochen erhitzt. Nach $\frac{1}{4}$ stündiger Siededauer wird die Lösung bei Unterdruck auf dem Wasserbade eingedampft, und der Rückstand mit etwas Essigester in gleicher Weise abgeraucht. Der schmierige Rückstand wird mit 15 ccm siedendem Essigester aufgenommen, und das Filtrat mit Eiswasser gekühlt. Nach einiger Zeit kommen 0,4—0,7 g Krystalle als feine Prismen. Schmp. 185—195° (k. Th.) unter Aufschäumen und Gelbfärbung. Die reinsten Präparate zersetzen sich bei 195°.

5,120 mg Subst.: 7,500 mg CO₂, 1,670 mg H₂O, 0,029 mg Rückstand. —
0,1038 g Subst.: 21,2 ccm N (18°, 733 mm).

C ₆ H ₉ O ₅ N ₃	Ber. C 40,0	H 3,4	N 23,3
	Gef. „ 40,2	„ 3,7	„ 23,0

Sehr leicht löslich in Aceton; löslich in heißem Wasser, unter starker oder in 2 n-Essigsäure unter geringer CO₂-Abgabe; wenig löslich in Methylalkohol unter Umsetzung und in Äthylalkohol, Eisessig; sehr wenig in Essigester; kaum in Benzol-Äther. Auch aus Äthylalkohol kann man umkrystallisieren: man übergießt das Rohprodukt mit heißem Äthylalkohol, veranlaßt durch Zutropfen von wenig Wasser Lösung und kühlt ab. Gestreckte Prismen mit beiderseits flach-dachförmiger Endigung. Die Krystalle sind bald abzusaugen.

Aus der obigen Essigestermutterlauge ließ sich durch Eindunsten, Aufnehmen der Schmiere durch Alkohol und Zugabe von etwas Wasser ungefähr 0,01 g 3-Methyl-1-acetyl-allantoin, Schmp. 255° (k. Th.) unter Aufschäumen und Bräunung, gewinnen. Seine Abscheidung erfolgte erst nach Wochen.

Methylierung. 0,2 g 3-Methyl-1-acetyl-spirodihydantoin wurde mit 3 ccm Methylalkohol²⁾ und dann mit

¹⁾ H. Biltz, Ber. 43, 1516 (1910).

²⁾ H. Biltz, Ber. 64, 1146 (1931).

Diazomethanlösung übergossen. Unter lebhafter Umsetzung ging alles in Lösung. Beim Eindunsten krystallisierten 0,12 g Tetramethyl-spirodihydantoin. Schmelzpunkt und Schmelzpunkt eines Gemisches mit einem Vergleichspräparate: 228° (k. Th.). Schwieriger war es, die Methylierung so zu leiten, daß das Acetyl erhalten bleibt, und nur 2 Methyle eintreten. Das gelang bei Verwendung reiner Diazomethanlösung (nach Arndt) und durch Abkürzung der Einwirkung auf die unbedingt nötige Zeit. Kurz ehe alles in der Diazomethanlösung gelöst war, wird abfiltriert, und das Filtrat schnell eingedunstet. So wurden aus 0,1 g etwa 0,09 g 1,8,7-Trimethyl-9-acetyl-spirodihydantoin¹⁾ erhalten. Schmp. 185—186° (k. Th.).

Acetylierung zu 3-Methyl-1,9-diacetyl-spirodihydantoin. Ein Gemisch von 0,5 g Mono-acetyl-Verbindung und 20 ccm Essigsäureanhydrid wurde $\frac{1}{4}$ Stunde gekocht; der bei Unterdruck erhaltene Abdampfungsrückstand wurde zur Entfernung von Resten Essigsäureanhydrids mit Essigester abgeraucht. Die schmierige Masse wurde mit wenig Alkohol aufgenommen, und die Lösung mit Wasser vorsichtig versetzt, so lange die entstandene Trübung sich noch löste. Nach 2 Tagen waren 0,4 g Diacetylverbindung in typischen Krystallen abgeschieden. Schmp. 170° (k. Th.) ohne Zers.

Da in der Diacetylverbindung die Acetyle in den Stellen 1 und 9 stehen²⁾, muß auch das Acetyl der Monoacetylverbindung an einer dieser Stellen stehen; das steht im Einklange mit dem obigen Befunde.

3-Methyl-1-acetyl-allantoin

Beim Erwärmen von 3-Methyl-1-acetyl-spirodihydantoin mit wenig Wasser beginnt von etwa 60° ab Kohlendioxyd zu entweichen. Man steigert die Temperatur etwas und kocht, wenn die Gasentwicklung beendet ist, auf. Beim Abkühlen krystallisieren feine Prismen mit rechteckig angesetzten Endflächen. Aus 0,5 g wurde 0,4 g erhalten. Schmelzp. 255° (k. Th.) unter Aufschäumen und Bräunung. Der Stoff ließ sich aus wenig Wasser gut umkrystallisieren.

¹⁾ H. Biltz, Ber. 64, 1147 (1931).

²⁾ H. Biltz, Ber. 64, 1148 (1931).

4,788 mg Subst.: 6,880 mg CO₂, 1,950 mg H₂O. — 0,0999 g Subst.:
0,1481 g CO₂. — 2,896 mg Subst.: 0,655 ccm N (16°, 738 mm).

C ₇ H ₁₀ O ₄ N ₄	Ber. C 39,2	H 4,7	N 26,2
	Gef. „ 39,3, 39,1	„ 4,6	„ 25,9

Leicht löslich in Wasser; sehr wenig in Methyl- und Äthylalkohol; kaum in Äther, Essigester, Aceton, Benzol, Chloroform. Diazomethan wirkte nicht ein, auch nicht in Gegenwart von Methylalkohol.

Reduktion zu 3-Methyl-hydantoin. 0,5 g wurde mit 5 ccm rauchender Jodwasserstoffsäure unter Zugabe eines Körnchens Phosphoniumjodid auf dem Wasserbade reduziert. Die farblose Lösung wurde bei Unterdruck auf dem Wasserbade eingedampft, und der Rückstand aus Alkohol krystallisiert. Ausbeute 0,2 g 3-Methyl-hydantoin. Schmp. 182° (k. Th.), ebenso Mischschmelzpunkt.

Verseifung zu 3-Methyl-allantoin. Eine Probe löste sich bei Zimmertemperatur langsam in konz. Salzsäure. Die Lösung wurde am folgenden Tage bei 40—50° eingedunstet. Der glasige Rückstand krystallisierte beim Verreiben mit einigen Tropfen Wasser. Gestreckte Rhomboeder oder sechseitige Täfelchen. Schmp. 223° (k. Th.) unter Aufschäumen zu gelblich-grüner Schmelze. Ebenso verhielt sich ein Gemisch mit einem Vergleichspräparate. Es gelang nicht, das Acetyl durch wässrige oder alkoholische Ammoniaklösung oder alkoholische Salzsäure abzuspalten, auch nicht bei Siedehitze.

Herstellung aus 3-Methyl-allantoin. 0,5 g 3-Methyl-allantoin wurde mit 20 ccm Essigsäureanhydrid $\frac{1}{2}$ Stunde im Sieden erhalten. Die Lösung wurde bei Unterdruck auf dem Wasserbade eingedampft, und der Rückstand aus Wasser krystallisiert. Ausbeute 0,2 g. Im Filtrate waren noch 0,15 g 3-Methyl-allantoin. Das Präparat war in allen Beziehungen mit dem vorher beschriebenen 3-Methyl-1-acetyl-allantoin gleich. Der Zersetzungspunkt eines Gemisches lag bei 255°.

3-Methyl-1-acetyl-allantoin-5-carbonsäuremethylester

Kurze Einwirkung heißen Methylalkohols veränderte das 3-Methyl-1-acetyl-spirodihydantoin kaum. Beim Umkrystallisieren von 1 g aus 100 ccm Methylalkohol kamen 0,6 g,

die den ursprünglichen Zersetzungspunkt von 190—195° aufwiesen. Nach sehr starkem Eindampfen der Mutterlauge schied sich aber 0,1 g eines viel leichter löslichen Umsetzungsproduktes ab, das sich bequem aus Methylalkohol umkrystallisieren ließ. Schmp. 223—225° (k. Th.) unter Aufschäumen und Niedergehen zu einer farblosen Schmelze, während 3-Methyl-allantoin, das bei gleicher Temperatur schmilzt, eine gelbe Schmelze liefert. Ein Gemisch beider zersetzte sich schon bei 200°.

Zur Darstellung des neuen Stoffes wurden 0,5 g 3-Methyl-1-acetyl-spirodihydantoin und 50 ccm Methylalkohol 1 Stunde im Kochen erhalten. Nach fast vollständigem Einengen krystallisierten 0,2 g aus. Aus Methylalkohol kamen kleine, derbe Kryställchen vom Umrisse eines an vier Ecken durch Flächen stark abgestumpften Oktaeders oder gestreckte sechsseitige Blättchen. Ähnliche Krystalle kamen aus Äthylalkohol, während aus Wasser Blättchen von rhombischem oder trapezförmigem Umrisse, bzw. Verwachsungen mit eigentümlichen Einkerbungen kamen.

4,721 mg Subst.: 6,900 mg CO₂, 1,930 mg H₂O. — 2,718 mg Subst.: 0,483 ccm N (18°, 745 mm). — 0,0471 g Subst.: nach Vieböck und Schwappach: 10,4 ccm n/10-Thiosulfat, log. Tit. 00700.

C ₉ H ₁₂ O ₆ N ₄	Ber. C 39,7	H 4,4	N 20,6	OCH ₃ 11,4
	Gef. „ 39,9	„ 4,6	„ 20,4	„ 11,4

Bei der Stickstoffbestimmung wurden wiederholt zu hohe Werte erhalten, z. B. 21,4% N. Die Methoxylbestimmung wies 1 Methoxyl nach.

Der Stoff löste sich leicht in Wasser, Methyl- und Äthylalkohol; auch in Eisessig und Essigester; kaum in Äther, Benzol, Chloroform. Diazomethan veränderte ihn nicht.

Unter dem Einfluß von Salzsäure fand teils Abspaltung von Acetyl und Ringschluß zu dem im folgenden beschriebenen 3-Methyl-spirodihydantoin, teils Verseifung der Estergruppe und Kohlendioxydabspaltung zu 3-Methyl-allantoin statt. Beim Umkrystallisieren des Gemisches krystallisierte das letztere zuerst aus; der Spirostoff kam erst beim völligen Eindunsten des Filtrates.

Die Umsetzung erfolgte sowohl beim Abrauchen mit methylalkoholischer Salzsäure (aus 0,2 g wurden 0,09 g Methylallantoin und 0,01 g Spirostoff erhalten), als auch beim Lösen und darauf-

folgendem Abrauchen mit konz. wässriger Salzsäure (aus 0,2 g: 0,06 g Methylallantoin und etwa 0,01 g Spirostoff). Die Produkte, die bei einer Verarbeitung von 0,5 g erhalten wurden, wurden analysiert: für 3-Methyl-allantoin-monohydrat gef. 29,6% N, ber. 29,6. Für 3-Methyl-spirodihydantoin-halbhydrat gef. C 34,7, H 3,6, N 27,7; ber. C 34,8, H 3,4, N 27,1. Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkte lagen wie bekannt.

Ein 3-Methyl-1-acetyl-allantoin-5-carbonsäure-Äthylester wurde in entsprechender Weise nicht erhalten. Nach 2stündigem Kochen einer Lösung von 0,5 g 3-Methyl-1-acetyl-spirodihydantoin in 100 ccm entwässertem Äthylalkohol krystallisierte nach starkem Einengen der Spirostoff unverändert wieder aus. Die Reaktionsfähigkeit des Äthylalkohols ist somit gegenüber der des Methylalkohols zu gering.

II. Diacetyl-derivat des 3-Methyl-spirodihydantoins

Zur Gewinnung der 1,9-Diacetylverbindung erwies es sich nützlich, von reinem 9-Methyl-harnsäureglykol auszugehen, wie es durch Umkrystallisieren des Rohproduktes aus Wasser erhalten wird. Auch rohes 9-Methyl-harnsäureglykol lieferte wiederholt den Stoff, wenn mit gewöhnlichem Essigsäureanhydrid acetyliert wurde; aber nicht regelmäßig.

40 ccm Essigsäureanhydrid wurden mit 2 g reinem 9-Methyl-harnsäureglykol $\frac{1}{2}$ Stunde unter Rückfluß gekocht. Die Lösung wurde bei Unterdruck auf dem Wasserbade eingedampft, und der Rückstand mit etwas Essigester abgeraucht. Wurde nun wieder mit Essigester aufgenommen, und die Lösung im offenen Gläschen stehen gelassen, so schied sich keine Monoacetylverbindung mehr ab. Die nach etwa 2 Tagen gebliebene Schmiere wurde mit etwas Alkohol gelöst, und die Lösung mit soviel Wasser vorsichtig versetzt, daß die jeweils entstandene Trübung sich wieder löste; dazu war etwa ebensoviel Wasser als Alkohol nötig. In etwa 14 Tagen krystallisierten ungefähr 0,6 bis 0,7 g 3-Methyl-1-9-diacetyl-spirodihydantoin aus. Gereinigt wurde durch Umkrystallisieren aus Wasser, z. B. 4 g aus 70 ccm, wobei 3,5 g zurückerhalten wurden. Schöne, flächenreiche Prismen; Schmp. 170° (k. Th.) ohne Zers.

0,1218 g Subst.: 0,1898 g CO₂, 0,0423 g H₂O. — 0,1236 g, 2,397 mg Subst.: 20,9 (19,5°, 765 mm, 50proz. KOH), 0,406 (17°, 748 mm) ccm N.

$C_{10}H_{10}O_6N_4$ Ber. C 42,5 H 3,6 N 19,9
 Gef. „ 42,7 „ 3,9 „ 19,8, 19,6

Der Stoff löste sich sehr leicht in Methyl- und Äthylalkohol, Äther, Essigester, Eisessig, Benzol; wenig in Wasser. Beim Umkrystallisieren aus Wasser war keine Abspaltung von CO_2 wahrzunehmen.

Verschiedene Versuche, die Darstellungsvorschrift zu verbessern, führten nicht zum Ziele. Bei Zimmertemperatur oder auf dem Wasserbade wirkte Essigsäureanhydrid nicht wesentlich auf 9-Methyl-harnsäureglykol ein; erst nach $\frac{1}{4}$ Stunde Kochens war alles gelöst. Bei 2-stündigem Behandeln mit siedendem Essigsäureanhydrid blieb die Ausbeute die gleiche wie angegeben ist. 8-stündiges Erhitzen von 0,5 g 9-Methyl-harnsäureglykol und 20 ccm Essigsäureanhydrid unter dreimaligem Zusatz von je 5 ccm Acetylchlorid ergab eine Lösung, deren Aufarbeitung nur zu Schmierem führte.

Eine Verseifung zum 3-Methyl-1-acetyl-spirodihydantoin gelang, wenn auch unvollkommen, mit Piperidin in folgender Weise. Ein Gemisch von 0,5 g Diacetylverbindung und 10 ccm entwässertem Äther wurde mit etwa 0,25 g Piperidin versetzt; die Krystalle wurden klebrig und gingen bald in Lösung. Die beim Verdunsten des Äthers hinterbleibende Schmiere sonderte beim Verreiben mit wenig Alkohol 0,07 g Mono-acetylverbindung ab. Blättchen von rhombischem Umriss. Schmp. 195° (k. Th.) unter Aufschäumen.

Äthylierung. Ätherische Diazoäthanlösung (aus Nitrosoäthylharnstoff) wirkte auf 0,5 g 3-Methyl-1,9-diacetyl-spirodihydantoin so lebhaft ein, daß zur Mäßigung mit Äther verdünnt wurde. Der Rückstand der eingedunsteten Lösung wurde aus wenig Alkohol umkrystallisiert. Erbsenformige 45 g. Feine Spindeln und zugespitzte Prismen. Die Substanz ließ sich durch fraktionierte Krystallisation aus Alkohol gewinnen. Dabei wurden erhalten:

1. 0,2 g langgestreckte, flache Prismen, die auf der einen Seite dachförmig endigten. Sie krystallisierten zuerst aus. Schmelzpunkt $110-115^\circ$ (k. Th.) ohne Zers. Die Analyse erwies, daß 3-Methyl-triäthyl-spirodihydantoin vorlag.

2,755 mg Subst.: 0,467 ccm N (17° , 756 mm).

$C_{13}H_{18}O_6N_4$ Ber. N 19,9 Gef. N 19,8

2. 0,1 g viereckige Täfelchen, an denen eine oder zwei gegenüberliegende Ecken abgestumpft waren. Schmp. 105 bis

110° (k. Th.) ohne Zers. Ein Gemisch beider Stoffe schmolz nur um wenig tiefer, was bei der Ähnlichkeit der Zusammensetzung verständlich ist. Die Analyse zeigte, daß 3-Methyl-7-äthyl-1,9-diacetyl-spirodihydantoin vorlag.

3,124, 3,018 mg Subst.: 0,493 (17°, 756 mm), 0,473 (19°, 762 mm) ccm N.

$C_{13}H_{14}O_6N_2$ Ber. N 18,1 Gef. N 18,4, 18,3

Vermutlich wird die Trennung bei der Krystallisation nicht ganz geglückt sein, sodaß zumal der zweite Stoff noch vom ersten enthielt. Dafür sprechen die wenig scharfen Schmelzpunkte und die Erfahrung, daß einmal ein Präparat des zweiten Stoffes (Analyse 2) um 10° höher schmolz.

Die Methyl-äthyl-diacetyl-Verbindung löste sich sehr leicht in Methylalkohol, Aceton, Essigester, Chloroform, Benzol; leicht in Wasser, Äthylalkohol; etwas weniger in Äther. Wurde bei der Darstellung die heftige Einwirkung des Diazoäthans durch Kühlung und dadurch gemildert, daß der Methyl-diacetyl-spirostoff in ätherischer Lösung verwendet wurde, so entstand vorwiegend die Methyl-äthyl-diacetylverbindung; so aus 0,3 g in Ausbeute von 0,2 g.

Verseifung des Methyl-äthyl-diacetyl-spirostoffes. Eine völlige Abspaltung der an 1 und 9 feststehenden Acetyle war nur schwer zu erreichen. Teilweise gelang sie bei mehrfachem Abrauchen einer Probe mit konz. Salzsäure auf dem Wasserbade. Der Rückstand gab aus Wasser flache Prismen mit rhombisch oder sechsseitig umgrenzten Großflächen. Schmelzpunkt zwischen 105 und 115°. Stickstoffbestimmungen verschiedener Präparate ergeben die Werte 22,0, 22,5, 23,7. Da die Diacetylverbindung 18,1% N, das erwartete 3-Methyl-7-äthyl-spirodihydantoin, aber 24,8% N enthält, ergibt sich, daß das bei 115° schmelzende Präparat mit 23,7% N am weitesten verseift, aber noch nicht rein ist. Längeres Kochen mit konz. Salzsäure wird wohl zum Ziele führen. Bemerkenswert ist der feste Sitz der Acetyle.

III. Amidabbau der acetylierten 3-Methyl-spirodihydantoin

3-Methyl-1-acetyl-allantoin-5-carbonsäureamid

0,5 g 3-Methyl-1-acetyl-spirodihydantoin lösten sich in 20 ccm alkoholischer Ammoniaklösung unter Wärmeabgabe.

Aus der Lösung krystallisierte 0,3 g Rohprodukt. Umkrystallisiert wurde aus Wasser. Täfelchen von fast quadratischem Umriss. Schmp. 220° (k. Th.) unter Aufschäumen; manchmal einige Grade niedriger. Der gleiche Stoff entstand aus 0,5 g Spirostoff und 5 ccm verdünnter, wässriger Ammoniaklösung. Ausbeute 0,35 g. Bei Verwendung von konz. wässriger Ammoniaklösung war die Ausbeute schlecht. Auch mit Ammoniumcarbonatlösung war der Stoff zu erhalten, wobei Kohlendioxyd entwich. Alle Präparate enthielten 1 Mol. Krystallwasser.

4,731, 4,869 mg Subst.: 6,050, 6,200 mg CO₂, 2,070 (Schoeller) 2,140 mg H₂O. — 2,992, 2,118, 2,980 mg Subst.: 0,672 (24,5°, 749 mm) (Schoeller), 0,465 (21,5°, 753 mm) (Schoeller), 0,690 (15°, 741 mm) ccm N.

C ₈ H ₁₁ O ₅ N ₃ ·H ₂ O	Ber. C 34,9	H 4,7	N 25,5
	Gef. „ 34,9, 34,7	„ 4,9, 4,9	„ 25,4, 25,2, 24,8

Löslich in Wasser; wenig in Essigester; kaum in Aceton, Chloroform, Benzol, Äther. Mit verd. Natronlauge wurde Ammoniak langsam abgespalten. Kurzes Erhitzen mit verd. Ammoniaklösung veränderte den Stoff nicht. Er ist nicht sauer, wie sich beim Versuche, ihn mit n/20-Natronlauge zu titrieren, ergab. Das Krystallwasser ließ sich durch Erhitzen nicht ganz entfernen. Bei 160° und 12 mm Druck entwich in 2 Stunden nur 1,5%; bei 185° betrug in gleicher Zeit die Gewichtsabnahme aber schon 11,1%, und bei 200° unter starker, sichtbarer Zersetzung 32,4%, während sich für 1 Mol. H₂O 6,55% berechnen.

Das krystallwasserfreie 3-Methyl-1-acetyl-allantoin-carbonsäureamid entstand beim Umkrystallisieren des Hydrats aus Methylalkohol, in dem die Löslichkeit gering ist. Täfelchen von 6-seitigem Umriss. Schmp. 240—245° (k. Th.) unter Aufschäumen und Bräunung.

4,660 mg Subst.: 6,380 mg CO₂, 1,670 mg H₂O. — 2,717 mg Subst.: 0,619 ccm N (17°, 751,5 mm).

C ₈ H ₁₁ O ₅ N ₃	Ber. C 37,3	H 4,3	N 27,2
	Gef. „ 37,3	„ 4,0	„ 26,5

Umkrystallisieren aus Wasser lieferte das vorher beschriebene Hydrat zurück. Diazomethan wirkte nicht ein, auch nicht nach Zusatz von etwas Wasser oder Methylalkohol; ebenso wenig auf das Monohydrat. Methoxyl war nicht vorhanden.

Die Darstellung aus dem oben beschriebenen 3-Methyl-1-acetyl-allantoin-carbonsäure-methylester gelingt mit verdünnter Ammoniaklösung. Unter mäßiger Wärmeabgabe entsteht eine Lösung, aus der unser Hydrat auskristallisiert. Wird länger erhitzt, so erfolgt Abbau zu 3-Methyl-1-acetyl-allantoin, das als solches auskristallisiert. Alkoholische Ammoniaklösung wirkte bei Zimmertemperatur nicht ein; beim Erwärmen entstand, soweit das mikroskopische Bild erkennen ließ, ein Gemisch von 3-Methyl-1-acetyl-allantoin und unserem Säureamid.

Versuche, das Acetyl zu entfernen, führten nicht zum Ziel. Aus verdünnter Salzsäure ließ sich das Amid unverändert umkristallisieren. Konz. Salzsäure löste bei Zimmertemperatur nicht. Beim Abrauchen auf dem Wasserbade blieb im wesentlichen Ammoniumchlorid; ebenso zersetzte konz. Jodwasserstofflösung weitestgehend. Als eine heiß bereitete, starke, wässrige Lösung mit gleichviel konz. Salzsäure im Vakuum-exsiccator eingedampft wurde, blieb ein Gemisch von 3-Methyl-allantoin und 3-Methyl-spirodihydantoin, das durch Ringschluß entstanden war. Beide Stoffe wurden nicht getrennt, sondern nur durch die Krystallform und die Schmelzerscheinungen wahrscheinlich gemacht.

Die gleichen Schwierigkeiten in der Acetylspaltung zeigten sich bei dem 1,8-Dimethyl-6-acetyl-allantoin, vgl. die folgende Abhandlung; und auch bei dem oben beschriebenen 3-Methyl-1-acetyl-allantoin-carbonsäure-methylester.

3-Methyl-1,6-diacetyl-allantoin-carbonsäure-amid

3-Methyl-1,9-diacetyl-spirodihydantoin verhält sich gegen Ammoniak ebenso wie die Mono-acetyl-Verbindung. Beim Eindunsten seiner bei Zimmertemperatur hergestellten Lösung in alkoholischer Ammoniaklösung blieb ein Sirup, der beim Verreiben mit wenig Wasser flache Prismen mit rhombischem, fast rechteckigem Umrisse gab. Schmelzpunkt 245° (k. Th.) ohne Aufschäumen. Leicht löslich in Wasser.

8,472 mg Subst.: 0,698 ccm N (22°, 749 mm).

$C_{10}H_{13}O_6N_5 \cdot H_2O$ Ber. N 22,1 Gef. N 22,8

Diese Angaben sind nur als Vorversuch zu werten.

IV. 3-Methyl-spirodihydantoin

3-Methyl-spirodihydantoin entsteht aus seiner Diacetylverbindung durch Entziehen der zwei Acetyle. Das klingt

einfach. Die Durchführung der Umsetzung und zumal die Erkennung des Produktes hat beträchtliche Schwierigkeiten bereitet, zumal mit kleinen Mengen gearbeitet werden mußte. Eine geringere Schwierigkeit bestand darin, daß das Produkt bei der bekannten Kupferdrahtprobe Chlor erkennen ließ, das anscheinend nicht zu entfernen war. Erst die Chlorbestimmung zeigte, daß der Stoff chlofrei ist. Des weiteren wurde zunächst stets ein Sirup erhalten, der auf keine übliche Weise zur Krystallisation gebracht werden konnte. Erst Verreiben mit etwas Wasser lieferte Krystalle, deren Analyse aber zeigte, daß sie $\frac{1}{2}$ Mol. Wasser enthielten. Hieraus und aus den Eigenschaften wurde geschlossen, daß das Anhydrid einer 3-Methylallantoin-carbonsäure vorläge, das aber die Neigung besitzt, bei verschiedenen Umsetzungen 1 Mol. Wasser abzugeben und dann, wie 2 Mol. 3-Methyl-spirodihydantoin zu wirken. Schließlich wurde erkannt, daß der Stoff einfach das Halbhydrat des 3-Methyl-spirodihydantoin ist. Das ist allerdings auffällig, da noch kein mit Wasser krystallisierendes Spirodihydantoin bekannt ist. Auffällig ist des weiteren die große Neigung des 3-Methyl-1-acetyl-spirodihydantoin zum System der Allantoin-5-carbonsäure aufzuspalten. Diese Unbeständigkeit ist der Grund, weshalb der Stoff nicht früher gefaßt wurde. Sie scheint eine Eigentümlichkeit wenig und vorwiegend einseitig substituierter Spirodihydantoin zu sein. So erklären sich wohl auch die Mißerfolge bei verschiedenen Versuchen, 1,3-Dimethyl-spirodihydantoin zu gewinnen.

3-Methyl-spirodihydantoin-halbhydrat

1 g 3-Methyl-1,9-diacetyl-spirodihydantoin wurde in einer Krystallisierschale 4 mal mit je 10—15 ccm konz. Salzsäure auf dem Wasserbade abgeraucht. Der Rückstand löste sich bei der letzten Zugabe von Salzsäure restlos. Die glasige Masse gab beim Verreiben mit wenig Wasser Krystalle. Ausbeute unter Aufarbeiten des Filtrates 0,6 g. Krystalle wurden nur mit Wasser erhalten, nicht durch Verreiben mit Äthyl- oder Methylalkohol, Essigester, Aceton usw. Das gleiche Produkt wurde in gleicher Ausbeute auch erhalten, als das Abrauchen bei 45° vorgenommen wurde oder als 1 g mit 25 ccm etwa 40 prozent. alkoholischer Salzsäure 1 Stunde unter

Rückfluß gekocht, die Lösung dann auf dem Wasserbade eingedampft, und der Rückstand, wie beschrieben, mit wenig Wasser verrieben wurde. Wir benutzten meist die erste Vorschrift.

Bei mehrfachem Umkrystallisieren aus wenig Wasser stieg der Schmelzpunkt von etwa 145—150° auf 155° (k. Th.) unter Aufschäumen, und zwar unter Wasserabgabe, aber ohne Abgabe von Kohlendioxyd. Die Schmelze erstarrte beim Herabgehen der Temperatur im Röhrchen alsbald zu einer weißen Masse, die bei 180—190° wieder schmolz. Jedenfalls bildete sich dabei das wasserfreie 3-Methyl-spirodihydantoin, dessen Schmelzpunkt durch Reste von Wasser herabgedrückt erschien. Rechteckige, manchmal gestreckte Täfelchen.

Langsam aber reichlich löslich in kaltem, schnell in heißem Wasser; leicht in Methyl- und Äthylalkohol, Aceton; kaum oder nicht in Äther, Essigester, Chloroform, Benzol.

0,1007 g, 4,709, 4,960 mg Subst.: 0,1266 g, 6,010 mg, 6,310 mg CO₂,
0,0852 g, 1,440, 1,580 mg H₂O. — 2,577, 2,830, 3,548, 2,754 mg
Subst.: 0,618 (16°, 739,5 mm), 0,674 (16°, 746 mm), 0,864 (19°, 740 mm),
0,655 (16°, 741,5) ccm N.



Ber. C	34,8	H	3,4	N	27,1
Gef. „	34,3, 34,8, 34,7	„	3,9, 3,4, 3,6	„	27,6, 27,7, 27,6, 27,4

Eine zuverlässige Krystallwasserbestimmung war durch Erhitzen nicht möglich, da das Wasser schwer abgegeben wird, und bei höherer Temperatur Zersetzung beginnt.

5,571 mg verloren bei 12 mm Druck in 1 Stde. bei 115° 0,3 % (0,017 mg)
in 2 Stdn. bei 125° 1 % (0,057 mg)
5,921 mg verloren bei 12 mm Druck in 1 Stde. bei 140° 3,78 % (0,224 mg)
nach einer weiteren Stunde bei 160° 4,75 % (0,281 mg)
Ber. für $\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$: 4,85 % H₂O

Das bei 160° entwässerte Produkt wies den Zersp. 205° auf, war also im wesentlichen wasserfreies 3-Methyl-spirodihydantoin.

Das gleiche 3-Methyl-spirodihydantoin-Halhydrat wurde aus der Diacetyl-Verbindung auch durch Verseifen mit Ammoniak bei Zimmertemperatur erhalten. Eine Lösung von 2 g in 5 ccm konz. Ammoniaklösung wurde im Vakuumexsiccator eingedunstet. Der bleibende, schmierige Rückstand wurde beim

Verreiben mit organischen Lösungsmitteln nicht fest. Erst auf Zusatz von wenig Wasser kamen langsam Krystalle. 0,5 g. Rechteckige, öfter gestreckte Täfelchen. Schmp. 155° (k. Th.) unter Aufschäumen; die beim Abkühlen erstarrte Probe schmolz dann wesentlich höher. Bei einer Schmelzpunktsbestimmung im geschlossenen Röhrchen blieb der Zersetzungspunkt bei einer zweiten Bestimmung unverändert.

0,1038 g Subst.: 0,1314 g CO₂, 0,0375 g H₂O. — 0,1089, 0,1004 g Subst.: 25,95 (18°, 756 mm), 24,15 (19°, 753 mm) ccm N.

C ₈ H ₆ O ₄ N ₄ · 1/2 H ₂ O	Ber. C 34,8	H 3,4	N 27,1
	Gef. „ 34,7	„ 4,1	„ 27,3, 27,3

Die Konstitution des Stoffes ergibt sich aus folgenden Umsetzungen.

1. Methylierung zu Tetramethyl-spirodihydantoin¹⁾. Die Methylierung durch Diazomethan verlief langsam und war durchaus noch nicht beendet, als alles in Lösung gegangen war. Nach 2 Tagen dampften wir die noch Diazomethan enthaltende ätherische Lösung ein und nahmen den Rückstand mit neuer Diazomethanlösung auf. Nach 4 Tagen wurde wieder eingedampft, und der Rückstand aus Alkohol krystallisiert. Ausbeute fast quantitativ. Schmelz- und Mischschmelzpunkt 228—229° (k. Th.). Eine Äthylierung von 3-Methyl-spirodihydantoin mit Diazoäthan zu 3-Methyl-triäthyl-spirodihydantoin gelang nicht.

2. Acetylierung zu 3-Methyl-1,9-diacetyl-spirodihydantoin. Eine Lösung von 0,4 g in 20 ccm Essigsäureanhydrid wurde 2 Stunden gekocht und dann bei Unterdruck auf dem Wasserbade eingedampft. Der Rückstand löste sich in heißem Essigester, schied sich aber nach Wegdunsten des Lösungsmittels wieder ölig ab. Wurde nun mit wenig Alkohol aufgenommen und mit einigen Tropfen Wasser versetzt, so krystallisierten in einigen Tagen 0,3 g. Der Schmelzpunkt stieg beim Umkrystallisieren auf 167—170°; ebenso schmolz ein Gemisch mit einem Vergleichspräparate.

¹⁾ Bei dieser Gelegenheit wurde der schon von Fr. Max angestellte Versuch [B. 53, 2341 (1920)], 9-Methyl-harnsäureglykol mit Diazomethan zu methylieren, wiederholt. Auch als zur Unterstützung der Einwirkung 1 Tropfen Wasser zugesetzt wurde, konnte zwar eine Lösung aber kein festes Umsetzungsprodukt erhalten werden.

3. Abbau zu 3-Methyl-allantoin. Eine Lösung von 0,5 g in 20 ccm Wasser wurde mit 2,5 g basischer Bleiacetat-lösung 8 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Dabei fielen 0,65 g Bleicarbonat. Ber. 0,67 g. Das Filtrat wurde durch Schwefelwasserstoff von Blei befreit und dann bei Unterdruck auf dem Wasserbade eingedampft. Der Rückstand wurde mit wenig Wasser verrieben und nach Krystallisation abgesogen. Ausbeute 0,25 g 3-Methyl-allantoin; ber. 0,43 g. Schmelzpunkt und Mischschmp. 222° (k. Th.) unter Aufschäumen und Gelbfärbung.

4. Natriumsalz. Eine mit Natronlauge genau neutralisierte Lösung von 3-Methyl-spirodihydantoin-Halbhydrat (vgl. Nr. 6) wurde auf dem Wasserbade bei Unterdruck eingedampft. Die hinterbleibenden 6-seitigen Blättchen wurden mit wenig Wasser aufs Filter gebracht. Schmelzpunkt etwa 180—185° (k. Th.) unter Aufschäumen. Der Stoff veranlaßte ätherische Diazomethanlösung zur Zersetzung, ohne selbst Methyl aufzunehmen.

Eine Probe wurde mit konz. Salzsäure abgeraucht, wobei nur wenig Kohlendioxyd entwich; der alkoholische Anzug wurde eingedampft, und der Rückstand mit Wasser befeuchtet. Es schied sich 3-Methyl-spirodihydantoin-Halbhydrat ab; Schmp. 155° (k. Th.) unter Aufschäumen. Das spricht dafür, daß im Natriumsalze das Spirodihydantoin-System noch vorliegt; ein methyl-allantoin-carbonsaures Salz hätte 3-Methyl-allantoin oder ein Gemisch von ihm mit etwas Spirostoff geliefert.

5. Methylierung über das Silbersalz. Eine wässrige Lösung des Natriumsalzes gab mit Silbernitrat eine käsige, weiße Fällung, die bei etwa 265° u. Zers. schmolz und sich am Lichte schwärzte. Der Silbergehalt war wesentlich höher als einem Mono-silbersalze entsprach; wohl durch Komplexsalzbildung mit Silbernitrat.

Eine Probe dieses Silbersalzes wurde 2 Tage mit Methyljodid geschüttelt. Nach Abdampfen seines Überschusses wurde mit Wasser aufgenommen und durch ein Buwafilter filtriert. Der Abdampfungsrückstand des Filtrates wurde mit Methylalkohol (l.l.) aufgenommen, die Lösung filtriert und erneut eingedampft. Nun kamen aus Wasser verwachsene, feine,

rechtwinklig abgeschnittene Prismen, die bei etwa 265° unter Aufschäumen und Bräunung schmolzen. Dies Rohprodukt lieferte beim Abrauchen mit konz. Salzsäure ein fast reines 3,7-Dimethyl-spirodihydantoin. Schmelz- und Mischschmelzpunkt 297° (k. Th.). Aufschäumen und Bräunung, die wir dabei beobachteten, und die dem reinen Präparate nicht zukommen, erklären wir uns dadurch, daß unser Präparat noch nicht völlig rein war. Methylierung mit Diazomethan lieferte glatt Tetramethyl-spirodihydantoin.

3,276 mg Subst.: 4,714 mg CO_2 , 1,311 mg H_2O . — 1,818 mg Subst.: 0,405 ccm N (17° , 753 mm).

$\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_4\text{N}_4$	Ber. C 39,6	H 3,8	N 26,4
	Gef. „ 39,3	„ 4,5	„ 26,0

6. Titration. Unser Stoff ließ sich mit Natronlauge gegen Phenolphthalein als einbasische Säure titrieren.

0,0616 g Subst. verbrauchten 5,73 ccm n/20-NaOH; ber. 5,95
0,0528 g „ „ 5,13 ccm „ ; ber. 5,10

Über die Titrierbarkeit von Spirodihydantoinen

Die eben beschriebene glatte Titrierbarkeit von 3-Methyl-spirodihydantoin als einbasische Säure überraschte und weckte neue Zweifel, ob der Stoff richtig erkannt sei. Auch entstand die Frage, ob bei der Titration der an 7 stehende Wasserstoff gefaßt wird, oder ob eine Aufspaltung erfolgt, und 3-Methyl-allantoin-carbonsäure abgesättigt wird. Zum Entscheid unterwarfen wir die schon bekannten Spirodihydantoinen in gleicher Weise einer Titration mit n/20-Natronlauge und Phenolphthalein als Indicator. Bei ihnen war sicher, daß unter den milden Bedingungen der Neutralisation keine Aufspaltung eintritt, wofür auch die Erfahrungen bei Methylierung von Spirodihydantoin über das Silbersalz zu 3,7-Dimethyl-spirodihydantoin¹⁾ und die im Vorstehenden unter 5. angeführten Erfahrungen sprechen. In der Tat hängt, wie sich nunmehr ergab, die Acidität der Spirodihydantoinen von ihren Wasserstoffen in 3 und 7 ab: sie sind zweibasisch, wenn beide vorhanden sind; einbasisch, wenn nur eines frei ist; wenn beide Stellen 3 und 7 besetzt sind, wird kaum Lauge

¹⁾ H. Biltz, M. Heyn u. M. Bergius, Ann. Chem. 413, 81 (1916).

verbraucht. Zumeist waren die Ergebnisse der Titrationsen recht scharf.

	Substanz	Verbrauch	Berechnet
Zweibasisch wirkten:			
1,9-Dimethyl-spirodihydantoin	0,0606	11,75 ccm	11,48 ccm
1,9-Diacetyl-spirodihydantoin	0,0715	10,6 "	10,6 "
Spirodihydantoin	0,0618	10,0 "	13,8 "
Einbasisch wirkten:			
1,7-Dimethyl-spirodihydantoin	0,0628	6,25 "	5,92 "
	0,0650	6,11 "	6,18 "
1,8,9-Trimethyl-spirodihydantoin	0,0612	6,38 "	5,42 "
Keine wesentliche Acidität zeigten:			
8,7-Dimethyl-spirodihydantoin	0,0612	1,05 "	0,0 "
1,8,7-Trimethyl-spirodihydantoin	0,0659	0,80 "	0,0 "

3-Methyl-spirodihydantoin

Die bei der Gewinnung des Halbhydrats entstehende glasige Masse, die durch Verreiben mit Lösungsmitteln nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte, besteht aus 3-Methyl-spirodihydantoin. Einmal wurde sie fest, als ihre Lösung in Eisessig im Vakuumexsiccator eindunstete. Sicherer und bequemer erhält man sie beim langsamen Verdunsten einer starken Lösung vom Halbhydrat in entwässertem Alkohol an der Luft bis fast zur völligen Entfernung des Lösungsmittels. Faserige Krystallmasse. Sintern von etwa 200° ab. Schmp. 210° (k. Th.) unter Bläschenbildung.

3,997, 3,671 mg Subst.: 5,345, 4,897 mg CO₂, 1,098, 1,078 mg H₂O.
— 3,823 mg Subst.: 0,899 ccm N (16°, 752,5 mm).

C ₆ H ₈ O ₄ N ₄	Ber. C 36,4	H 3,0	N 28,3
	Gef. „ 36,5, 36,4	„ 3,1, 3,3	„ 27,5

Beim Umkrystallisieren aus Wasser erhält man das Halbhydrat zurück.

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität zu Breslau

5. Über die Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Harnsäureglykole und ihre Äther, III

(3,9-Dimethyl-harnsäure)

Von **Heinrich Biltz** und **Lotte Loewe**

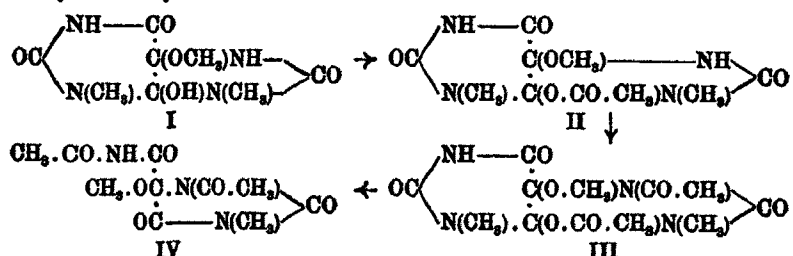
(Eingegangen am 23. Juli 1934)

Acetyl-derivate wurden in der Reihe der 3,9-Dimethyl-harnsäure besonders reichlich erhalten. Voll- und Halb-äther ihres Glykols sind ausreichend beständig, so daß sich durch kochendes Essigsäureanhydrid Acetyl ohne Veränderung des Systems einführen ließen. Auch beim Glykole ist das bei Zimmertemperatur möglich; bei erhöhter Temperatur erfolgt hier aber Austausch-Umlagerung zum Spirodihydantoin-Systeme.

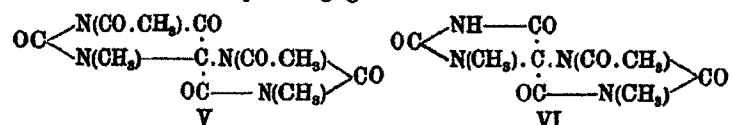
Am einfachsten liegen die Verhältnisse beim 3,9-Dimethyl-harnsäureglykol-methylvolläther. Bei ihm steht für den Eintritt von Acetyl nur die Stelle 7 frei; und in sie läßt sich, wenn auch schwer, ein Acetyl durch mehrstündiges Kochen mit Essigsäureanhydrid einführen.

Beim Halbäther (Formel I) ist die Zahl von Umsetzungsmöglichkeiten größer. Da die einzelnen Umsetzungen sich überdecken, ist die Trennung der Produkte schwer. Im Versuchsteile dieser Abhandlung ist gezeigt, wie sich diese Schwierigkeit in einem für die Untersuchung ausreichendem Maße beheben läßt. Bei kürzerer Kochdauer tritt nur ein Acetyl in das an 4 stehende Hydroxyl (Formel II). Ihm schließt sich bei längerer Kochdauer ein zweites Acetyl an, das seinen Platz an 7 findet (Formel III). Auch hier erfolgt die Acetylierung am Stickstoff schwerer als am Sauerstoff. Bei noch längerer Kochdauer findet ein Abbau des Sechsrings statt:

Methoxyl und Acetyl bleiben im Fünfring, und an das in 1 frei werdende NH tritt ein neues Acetyl (Formel IV). Vergleichbare Abbauten zu Hydantoin-5-carbonsäureamiden sind reichlich bekannt, vgl. in der zweiten der vorstehenden Abhandlungen die Acetylierung von 3,7-Dimethyl-harnsäureglykollhalbäthern und die Zusammenstellung von H. Biltz und F. Lachmann.¹⁾ Durch Verseifung ließen sich beide Acetylene entfernen, wobei das bekannte 3-Methyl-5-methoxylhydantoylamid erhalten wurde.



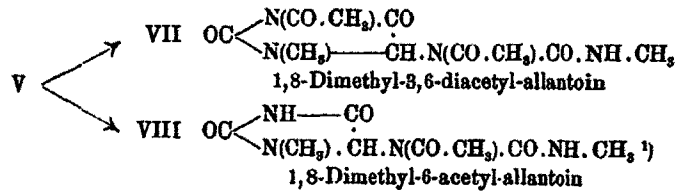
Im 3,9-Dimethyl-harnsäureglykole ließen sich beide Hydroxyle mit Essigsäure verestern, wenn Essigsäureanhydrid bei Zimmertemperatur in Gegenwart von einigen Tropfen Schwefelsäure zur Einwirkung gebracht wird. Siedendes Essigsäureanhydrid veranlaßt aber stets Umlagerung zum Spiro-dihydantoinssysteme; sie beginnt schon bei kurzer Kochdauer. Als Produkt der Acetylierung wird 1,7-Dimethyl-3,9-diacetyl-spirodihydantoin (Formel V) erhalten, das sich zum bekannten 1,7-Dimethyl-spirodihydantoin verseifen oder aus ihm durch Acetylierung gewinnen ließ.



Sehr bemerkenswert ist die Empfindlichkeit des 1,7-Dimethyl-3,9-diacetyl-spirodihydantoin gegen kochendes Wasser. Zwei Umsetzungen erfolgen gleichzeitig. Die eine besteht einfach darin, daß das an der aziden Stelle 3 befindliche Acetyl durch Verseifung abgespalten wird, so daß 1,7-Dimethyl-9-acetyl-spirodihydantoin (Formel VI)

¹⁾ H. Biltz u. F. Lachmann, dies. Journ. [2] 113, 310 (1926).

entsteht. Dieser Reaktionsverlauf wird begünstigt durch Zusatz von Essigsäure, die — wie auch sonst Säuren — das Spirodihydantoinssystem vor Abbau schützt. Eigenartig ist aber die zweite Umsetzung, die vorwiegend in reinem Wasser erfolgt und durch starke Verdünnung etwas begünstigt wird. Sie besteht in einer Öffnung des einen Ringsystems an der Stelle 6,7 und Abbau zu einem Gemische von Mono- und Diacetyl-dimethyl-allantoin.



Diese Aufspaltung entspricht völlig der Aufspaltung von dem acetylfreien 1,7-Dimethyl-spirodihydantoin zu 1,8-Dimethyl-allantoin²⁾. Hier wie dort öffnet sich ein Ring zwischen CO und N.CH₃, während in anderen Fällen, in denen für die Ringöffnung ebenfalls die Wahl zwischen CO/N.CH₃ und CO/NH freisteht, der Ring neben NH aufgeht. So bei 3-Methyl-spirodihydantoin und bei 1,3,9-Trimethyl-spirodihydantoin, die in 3-Methyl-allantoin und in 1,3,6-Trimethyl-allantoin übergehen. Ein Grund für das abweichende Verhalten des 1,7-Dimethyl-spirodihydantoin und seiner Diacetylverbindung ist nicht zu erkennen. Auf diesen „Allantoin-Abbau“ wird in der folgenden Abhandlung zurückgekommen.

Über die Beständigkeit der Spirodihydantoin

Das System der Spirodihydantoin ist recht fest, zumal gegen Säuren. Tetramethyl-spirodihydantoin läßt sich ohne Zersetzung destillieren; Spirodihydantoin wird durch heiße konz. Salpetersäure nicht verändert³⁾. Mehrere Spirodihydantoin entstehen bei der Einwirkung von Chlor auf Harnsäuren in Eisessig oder aus Harnsäureglykolen mit konz.

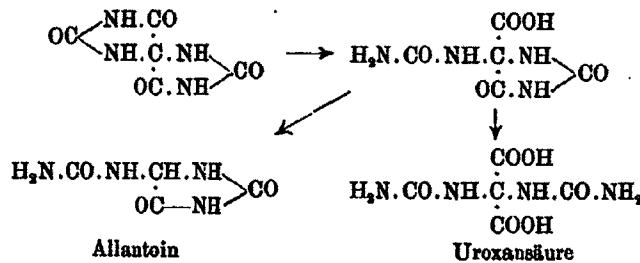
¹⁾ Über die Möglichkeit einer anderen Formulierung vgl. die folgende Abhandlung.

²⁾ H. Biltz u. Fr. Max, Ber. 54, 2472 (1921).

³⁾ H. Biltz u. M. Heyn, Ann. Chem. 413, 38 (1916).

Schwefelsäure. Dem schließt sich in der vorhergehenden Abhandlung der Zusammenschluß von 3-Methyl-1-acetylallantoin-5-carbonsäureester mit konz. Salzsäure zu 3-Methyl-spirodihydantoin an und die Verseifung von 1-Acetyl-3-methyl-spirodihydantoin zu 3-Methyl-spirodihydantoin.

Empfindlich sind die Spirodihydantoinen gegen Laugen. Ein Ring spaltet hydrolytisch auf, und Allantoin entsteht. Beim Spirodihydantoin selbst gelang es, auch den zweiten Ring zu öffnen, wobei ohne Verlust von Kohlenstoff Uroxansäure gefaßt wurde.



Dabei erwiesen sich manche Spirodihydantoinen als recht widerstandsfähig, Spirodihydantoin selbst kann in verdünnter Natronlauge gelöst und durch baldiges Ansäuern größtenteils wieder gefällt werden. Meist wurde zur Aufspaltung basisches Bleiacetat oder Bariumhydroxyd bei Wasserbadtemperatur verwendet, die nach der Umsetzung leicht entfernt werden können, was die Aufarbeitung erleichtert. Neu ist in dieser und der vorhergehenden Arbeit, daß gelegentlich auch heißes Wasser ausreicht. Ammoniak öffnet bei Zimmertemperatur den einen Ring des 3-Methyl-1-acetyl-spirodihydantoin, Methylalkohol bei Siedehitze, wobei ohne Verlust von Kohlenstoff Abkömmlinge der interessanten Allantoin-5-carbonsäure entstehen.

Soweit die Erfahrungen dieser und der vorhergehenden Abhandlungen lehren, erleichtert Acetyl den Abbau durch Wasser. Dabei ist aber sehr bemerkenswert, daß das Acetyl durchaus nicht an der aufspaltenden Stelle, sondern ihr fern stehen kann: 1-Acetyl-3-methyl-spirodihydantoin spaltet im nicht-substituierten Ringe auf, 1,7-Dimethyl-3,9-diacetyl-spirodihydantoin neben NCH_3 . Es gelang nicht, den

Grund für diesen Einfluß eines fernerstehenden Acetyls zu erkennen. Selbst wenn man es im erstgenannten Beispiele im nicht-methylierten Ringe annehmen wollte, kann es dort — wegen der Beziehung zur 3-Methyl-diacetyl-Verbindung — nur an 9 stehen, sicher nicht an der aufspaltenden Stelle 7. Im zweitgenannten Beispiele ist auffällig, daß bei Entfernung des an 3 stehenden Acetyls die leichte Aufspaltbarkeit durch Wasser fortfällt, obwohl der aufzusplattende Ring selbst dadurch keine Änderung erfährt. In der dritten Abhandlung dieser Reihe war schon gezeigt worden, daß auch 1,9-Dimethyl-diacetyl-spirodihydantoin durch heißes Wasser zersetzt wird.

Unsere Erfahrungen machen weitere Versuche wünschenswert: Es wird sicher gelingen, auch andere Spirodihydantoinen und ihre Acetyl-derivate unter geeigneten Bedingungen mit Ammoniak oder Alkoholen zu Allantoin-carbonsäureamiden, bzw. den entsprechenden Estern aufzuspalten; hydrolytische Aufspaltungen werden vielleicht zu neuen acetylierten Allantoinen führen, deren Formeln durch die Erweiterung des Versuchsmaterials gestützt würden.

Beschreibung der Versuche

Acetylierung des 3,9-Dimethyl-harnsäureglykol-dimethyläthers

Der Dimethyläther des 3,9-Dimethyl-harnsäureglykols¹⁾ nimmt nur schwer ein Acetyl auf. Er läßt sich aus Essigsäureanhydrid unverändert umkrystallisieren. Auch nach zweistündigem Kochen der Lösung war die Hälfte unverändert; aus der Essigester-mutterlauge kamen 10% Acetylverbindung. Erst eine weitere Verlängerung der Kochdauer führte zu besserer Ausbeute.

3,9-Dimethyl-7-acetyl-harnsäureglykol-dimethyläther

Eine Lösung von 2 g des Dimethyläthers in 40 ccm Essigsäureanhydrid wurde 5—6 Stunden gekocht, dann bei Unterdruck auf dem Wasserbade eingedampft, und der Rückstand mit etwas Essigester abgeraucht. Die zurückbleibende amorphe Masse wurde aus 15 ccm Essigester krystallisiert. Es kamen 0,7—0,8 g gut ausgebildete rhombische Blättchen. Sintern von 210° ab; Schmp. 223° (k. Th.) ohne Zers.

¹⁾ H. Biltz u. H. Krzikalla, Ann. Chem. 423, 265 (1921).

0,1220 g Subst.: 0,1995 g CO₂, 0,0711 g H₂O. — 0,1478 g Subst.:
24,55 ccm N (19°, 744 mm).

C ₁₁ H ₁₆ O ₆ N ₄	Ber. C 44,0	H 5,4	N 18,7
	Gef. „ 44,6	„ 6,5	„ 18,6

Löslich in und umkrystallisierbar aus Wasser, Methylalkohol und auch — ohne Verseifung — aus ammoniakalischem Äthylalkohol. Hieraus folgt, daß das Acetyl sehr fest sitzt, wie das bei einem am N sitzenden Acetyl öfter beobachtet wurde. Seine Abspaltung ließ sich erst durch Erwärmen mit verd. wäßriger Ammoniaklösung erreichen.

Unter Berücksichtigung der Erfahrung, daß von den Stickstoffatomen der Harnsäure nur das in Stellung 7 Acetyl aufzunehmen imstande ist¹⁾, ferner, daß der Volläther des 3-7-Dimethyl-harnsäureglykols sich nicht acetylieren läßt, ist zu schließen, daß im vorliegenden Falle das Acetyl nach 7 getreten ist, daß also ein 3,9-Dimethyl-7-acetyl-harnsäureglykol-dimethyläther vorliegt. Außer 7 käme nur noch die Stelle 1 in Betracht, die aber nach allen vorliegenden Erfahrungen nicht imstande ist, Acetyl aufzunehmen.

Acetylierung des

3,9-Dimethyl-harnsäureglykol-methylhalbäthers (Formel I)

Je nach der Kochdauer bei der Acetylierung entstehen, und zwar in der Reihenfolge steigender Acetylierungszeit: eine Monoacetylverbindung, eine Diacetylverbindung des Halbäthers und das Diacetyl-3-methyl-5-methoxyl-hydantoylamid. Nebenher wurde in geringer Menge ein bei 212° schmelzender Stoff beobachtet, der wohl als Monoacetyl-3-methyl-5-methoxyl-hydantoylamid anzufassen ist. Die Trennung dieser Acetylderivate war schwierig und glückte nicht immer vollkommen.

Der 3,9-Dimethyl-harnsäureglykol-methylhalbäther wurde nach der Vorschrift Krzikallas¹⁾ hergestellt. Unsere Präparate schmolzen bei 198—200° (k. Th.) unter Aufschäumen, während damals 204° (k. Th.) fast ohne Zersetzung angegeben war. N ber. 23,0%; gef. 22,6%. Aus Wasser kamen vierseitige Prismen, deren Kanten abgeschrägt waren.

¹⁾ H. Biltz u. H. Pardon, dies. Journ. [2] 134, 310 (1932).

²⁾ H. Biltz u. H. Krzikalla, Ann. Chem. 423, 270 (1921).

3,9-Dimethyl-4-acetoxyl-5-methoxyl-4,5-dihydro-
harnsäure (Formel II)

Der Methylhalbäther ließ sich aus Essigsäureanhydrid unverändert umkrystallisieren. Wurde die Lösung $\frac{1}{2}$ Stunde gekocht, so wurde in der gleich zu beschreibenden Weise aus 2 g Substanz 0,7 g Ausgangsstoff und etwa 0,5 g rohe Monoacetylverbindung gewonnen. Am besten war die Ausbeute, als eine Lösung von 2 g Methylhalbäther in 40 ccm Essigsäureanhydrid 1 Stunde gekocht wurde; der beim Eindampfen bei Unterdruck auf dem Wasserbade und durch Abrauchen mit Essigester erhaltene Rückstand gab beim Umkrystallisieren aus Essigester zunächst 0,35 g eines Gemisches, das beim Übergießen mit Chloroform 0,2 g Ausgangsstoff zurückließ. Der Chloroformauszug gab 0,1 g Monoacetylverbindung. Durch Eindampfen der Essigester-Mutterlauge und Verreiben des Rückstandes mit wenig Essigester wurde eine weitere Menge Monoacetylverbindung erhalten, die durch Umkrystallisieren aus wasserfreiem Alkohol gereinigt wurde. Ausbeute insgesamt 0,35 g. Aus Alkohol kamen Blättchen von 6- oder 8-seitigem Umriss, aus Wasser beiderseits schräg abgeschnittene Prismen. Schmp. 187—189° (k. Th.) ohne Zers.

4,848 mg Subst.: 7,480 mg CO₂, 2,100 mg H₂O. — 2,584 mg Subst.: 0,439 ccm N (23°, 746 mm).

C ₁₀ H ₁₄ O ₆ N ₄	Ber. N 41,9	H 4,9	N 19,6
	Gef. „ 42,1	„ 4,85	„ 19,2

Der Stoff löste sich spielend in Chloroform; sehr leicht in heißem Eisessig, wenig in kaltem; leicht in Essigester, Alkohol, Aceton, Benzol; mäßig in Tetrachlorkohlenstoff; kaum in Äther.

Das Acetyl steht zweifellos am Sauerstoff in 4; die sonst noch in Betracht kommende Stellung 7 nimmt Acetyl viel schwerer auf.

Verseifung gelang, als eine Probe etwa 4 Minuten mit alkoholischer Ammoniaklösung gekocht wurde. Der Abdampfungsrückstand gab aus Alkohol die typischen Krystalle des Halbäthers vom Zersetzungspunkte 200° (k. Th.); ebenso verhielt sich ein Gemisch mit einem Vergleichspräparate.

Nach Abtrennung der Monoacetylverbindung wurden aus den verbleibenden Mutterlaugen noch etwa 0,2 g eines Gemisches von Mono-

und Diacetylverbindung und von der Diacetylverbindung des Methyl-methoxyl-hydantoylamids erhalten. Schmp. 155—160°. Durch Krystallisieren konnte daraus als wenigst lösliche Verbindung noch ein wenig Monoacetylverbindung gefaßt werden, und ferner mit Eisessig ein wenig des zuletzt genannten Abbauproduktes. Im übrigen war eine scharfe Trennung der zwei-Halbäther-acetylverbindungen nicht zu erreichen.

Für die Acetylierung des 3,9-Dimethyl-harnsäureglykol-methyl-halbäthers ergibt sich somit, daß zur Gewinnung der Monoacetylverbindung nur so lange erhitzt wird, daß möglichst wenig Halbäther-diacetylverbindung entsteht. Ein Teil Ausgangsmaterial bleibt unverändert, kann aber leicht abgetrennt werden. Für die Gewinnung der Diacetylverbindung ist so lange zu kochen, daß möglichst wenig Monoacetylverbindung bleibt. Bildung von Hydantoylamid muß dabei in Kauf genommen werden.

3,9-Dimethyl-7-acetyl-4-acetoxyl-5-methoxyl-
4,5-dihydroharnsäure (Formel III)

Bei 1½ stündiger Kochdauer bildet sich mehr Diacetylverbindung; zu ihrer Gewinnung wählt man besser ein 2-stündiges Kochen. Aus der Essigesterlösung des Abdampfrückstandes kam kein Halbäther mehr, wohl aber aus 2 g Halbäther zunächst 0,07 g eines Stoffes, den wir als 7-Acetyl-3-methyl-5-methoxyl-hydantoylamid auffassen. Durch Aufarbeiten des Filtrates wurden langsam 0,5 g Krystalle des in der Überschrift genannten Stoffes erhalten, die bei 145—160° ohne Zersetzung schmolzen. Rechteckige Blättchen. Es liegen Gemische von Diacetyl-halbäther und von Diacetyl-methyl-methoxyl-hydantoylamid vor, die sich durch Verreiben mit wenig kaltem Eisessig und baldiges Absaugen der Lösung trennen ließen. Die Lösung wurde eingedunstet, und der Rückstand aus entwässertem Alkohol krystallisiert. Krystallform wie oben beschrieben. Ausbeute 0,2—0,3 g. Schmp. 145—148° (k. Th.) ohne Zers.

3,390 mg Subst.: 0,516 cmm N (18°, 753 mm).

$C_{12}H_{16}O_7N_4$ Ber. N 17,1 Gef. N 17,6

Der Stoff löste sich sehr leicht in Chloroform, Eisessig, Aceton; leicht in Wasser, Alkohol, Essigester; ziemlich in Benzol; kaum in Äther.

3-Methyl-1,7-diacetyl-5-methoxyl-hydantoylamid
(Formel IV)

Zu seiner Gewinnung erhält man eine Lösung von 2 g Methylalbüther in 40 ccm Essigsäureanhydrid 4 Stunden im Kochen. Aufarbeitung wie üblich. Aus der stark eingedampften Essigesterlösung kamen langsam in einigen Anteilen 0,85 g eines Rohprodukts, das bei etwa 165° schmolz. Durch Aufnehmen in Chloroform, Filtrieren von ein wenig Löserückstand und Eindampfen wurde gereinigt. Dann wurde aus Alkohol umkrystallisiert. Ausbeute 0,75 g. Bei wiederholtem Umkrystallisieren stieg der Schmp. auf 170—173° (k. Th.) ohne Zers. Aus Alkohol wie aus Wasser kamen Blättchen von rhombischem Umriss.

4,829 mg Subst.: 7,900 mg CO₂, 2,100 mg H₂O. — 2,125 mg Subst.: 0,299 ccm N (23°, 746 mm).

C ₁₀ H ₁₃ O ₅ N ₃	Ber. C 44,3	H 4,8	N 15,5
	Gef. „ 44,6	„ 4,9	„ 15,9

Leicht löslich in Essigester, Benzol; löslich in Wasser, Alkohol, Eisessig (wenig bei Zimmertemperatur), Aceton, Tetrachlorkohlenstoff; kaum in Äther.

Die Konstitution des Stoffes wurde bewiesen durch Verseifung zum bekannten 3-Methyl-5-methoxyl-hydantoylamid¹⁾. Sie gelang durch 4 Minuten langes Kochen mit gesättigter alkoholischer Ammoniaklösung und Eindampfen. Schmp. und Mischschmp. 204° (k. Th.) unter Aufschäumen. Mit konz. wäßriger Ammoniaklösung erfolgte schon bei Zimmertemperatur die gleiche Verseifung; aus 0,5 g wurden 0,3 g erhalten. Mit verd. wässriger Salzsäure konnten die Acetylene nicht abgespalten werden.

7-Acetyl-3-methyl-5-methoxyl-hydantoylamid(?). Bei der Reinigung vom Rohprodukte der eben beschriebenen Diacetylverbindung durch Lösen in Chloroform war eine geringe Menge einer schwer löslichen Verbindung zurückgeblieben. Aus Alkohol krystallisierten Täfelchen von 8-seitigem Umriss, deren Seitenflächen zur Tafelfläche geneigt waren. Sintern von 205° ab, Schmp. 212° (k. Th.) fast ohne Blasenbildung.

5,067 mg Subst.: 7,800 mg CO₂, 2,160 mg H₂O. — 3,686 mg Subst.: 0,611 ccm N (19°, 752 mm).

C ₈ H ₁₁ O ₅ N ₃	Ber. C 41,9	H 4,8	N 18,3
	Gef. „ 42,0	„ 4,8	„ 19,1

¹⁾ H. Biltz u. H. Krzikalla, Ann. Chem. 423, 272 (1921).

Nicht löslich in Chloroform; löslich in Alkohol. Die vorhandene Menge reichte zur Verseifung nicht aus. Beim Acetylieren von 3-Methyl-5-methoxyl-hydantoylamid wurde dieser Stoff nicht erhalten. Ein Beweis für die angenommene Konstitution fehlt.

Acetylierung des 3,9-Dimethyl-harnsäureglykols

Das 3,9-Dimethyl-harnsäureglykol wurde häufig nach der Krzikallaschen Vorschrift¹⁾ hergestellt. Etwas bequemer wurde es mit Bromwasser erhalten²⁾. Unsere Präparate schmolzen etwas höher als früher angegeben war; nämlich bei 204—205° (k. Th.) unter starkem Aufschäumen und schwacher Rötung.

3,9-Dimethyl-4,5-diacetoxy-4,5-dihydro-harnsäure 3,9-Dimethyl-harnsäureglykol-diessigsäureester

0,5 g 3,9-Dimethyl-harnsäureglykol lösten sich über Nacht in 10 ccm reinem Essigsäureanhydrid und 2 Tropfen konz. Schwefelsäure. Die Lösung wurde im Vakuumexsiccator über Kalk und konz. Schwefelsäure eingedunstet, der Rückstand mit wenig Alkohol aufgenommen, und die Lösung wieder eingedunstet. Beim Verreiben mit wenig Wasser schieden sich jetzt 0,3 g Krystalle ab, die sich aus wasserfreiem Alkohol umkrystallisieren ließen: spindelförmige Krystalle. Schmp. 158 bis 160° (k. Th.) unter Aufschäumen.

2,758 mg Subst.: 0,425 ccm N (15°, 745 mm).

$C_{11}H_{14}O_7N_4$ Ber. N 17,8 Gef. N 17,9

Löslich in Alkohol, Essigester und — im Gegensatze zum Glykole — auch in Chloroform; nicht in Äther.

1,7-Dimethyl-3,9-diacetyl-spirodihydantoin (Formel V)

Eine Lösung von 1 g 3,9-Dimethyl-harnsäureglykol in 40 ccm Essigsäureanhydrid wurde 2—4 Stunden gekocht, dann bei Unterdruck eingedampft, und der Rückstand aus Essigester krystallisiert. Dreieckige Blättchen, deren Ecken häufig abgeschnitten waren. Ausbeute etwa 0,4 g. Schmelzpunkt 137° (k. Th.) ohne Zers. Die Versuchsdauer konnte, wie einige Versuche lehrten, herabgesetzt werden, so auf 30, manchmal sogar auf 10 Minuten. Da aber dabei leicht Gemische erhalten werden, ist die obige, längere Kochdauer

¹⁾ H. Biltz u. H. Krzikalla, Ann. Chem. 423, 275 (1921).

²⁾ H. Biltz u. A. Sauer, Ber. 64, 765 (1931).

empfohlen. Von Interesse ist, daß die Umlagerung so leicht erfolgt.

0,1045 g Subst.: 0,1712 g CO₂, 0,0314 g H₂O. — 0,1013 g Subst.: 17,0 ccm N (23°, 751 mm).

C ₁₁ H ₁₃ O ₆ N ₄	Ber. C 44,6	H 4,1	N 18,9
	Gef. „ 44,7	„ 3,4	„ 18,6

Reichlich löslich in Alkohol, Essigester, Eisessig; kaum in Äther; kochendes Wasser setzt um. Aus Alkohol läßt sich der Stoff umkrystallisieren, wenn man längeres Stehen der Krystalle in der Mutterlauge vermeidet.

Die große Neigung des 3,9-Dimethyl-harnsäureglykols, sich zum Systeme des entsprechenden Spiro-dihydantoin unzulagern, wird durch folgenden Versuch belegt: Wurde 0,5 g 3,9-Dimethyl-harnsäureglykol mit 20 ccm Essigsäureanhydrid 2 Stunden auf siedendem Wasserbade erhitzt, wobei zweimal je 2 ccm Acetylchlorid zugegeben wurden, so erfolgte langsam Lösung. Diese wurde bei Unterdruck eingedampft, und der Rückstand aus 10 ccm Essigester umkrystallisiert. Es kamen 0,4 g 1,7-Dimethyl-spirodihydantoin, Schmp. 260–263° (k. Th.). Es war somit schon bei Wasserbadtemperatur die Umlagerung erfolgt, aber noch keine Acetylierung. Auch bei den obigen Versuchen wird die Umlagerung das Primäre gewesen sein.

Diacetylverbindung aus 1,7-Dimethyl-spirodihydantoin. Das Ausgangsmaterial wurde aus 3,9-Dimethyl-harnsäure nach Krzikalla¹⁾ hergestellt. Ein Abweichen von der Vorschrift führte zu Mißerfolgen; nach der Chlorierung darf das Lösungsmittel nicht bei Unterdruck weggedampft werden, sondern wie Krzikalla angibt, auf dem Wasserbade in offener Schale. Schmp. 264–265° (k. Th.) ohne Zers.

Die Acetylierung verlief glatt. Eine Lösung von 2 g in 40 ccm Essigsäureanhydrid wurde 2–3 Stunden gekocht, und der bei Unterdruck auf dem Wasserbade erhaltene Abdampfungsrückstand aus Essigester krystallisiert. Ausbeute 2,2 g. Bei Verwendung von 4 g auf 50 ccm Essigsäureanhydrid wurde 3–4 Stunden gekocht. Dreieckige Blättchen, deren Ecken häufig abgestumpft waren. Schmp. 136–137° (k. Th.) ohne Zers. Auf diese Weise ist der Stoff am leichtesten zugänglich.

Verseifung. Eine glatte Abspaltung der zwei Acetylene ließ sich durch heißes Wasser nicht erzielen, weil Nebenreak-

¹⁾ H. Biltz u. H. Krzikalla, Ann. Chem. 423, 279 (1921).

tion eintrat, wohl aber durch frisch bereitete, alkoholische Ammoniaklösung. 0,4 g lösten sich sofort in 8 ccm; im Vakuum-exsiccator wurde eingedampft, und der Rückstand aus Alkohol kristallisiert. Ausbeute 0,2 g 1,7-Dimethyl-spirodihydantoin.

Ein Abbau der Diacetylverbindung zu 1,8-Dimethyl-allantoin war mit bas. Bleiacetatlösung durchzuführen. Gearbeitet wurde nach der von Max¹⁾ gegebenen Vorschrift. Die Ausbeute war mäßig. Aus 2 g wurden 0,3 g reines 1,8-Dimethyl-allantoin und 0,3 g eines Präparates, das durch seine Monoacetylverbindung verunreinigt war, erhalten. Dieses 1,8-Dimethyl-allantoin ließ sich mit Jodwasserstoff zu 1-Methyl-hydantoin reduzieren.

Abbau des 1,7-Dimethyl-3,9-diacetyl-spirodihydantoin

Heißes Wasser wirkt auf 1,7-Dimethyl-diacetyl-spirodihydantoin in zweierlei Weise. Entweder erfolgt Verseifung eines Acetyls, zweifellos des an 3 stehenden, so daß ein Monoacetyl-spirodihydantoin (Formel VI) entsteht. Oder es tritt CO aus Stellung 6 heraus, und es bleibt ein 1,8-Dimethyl-3,6-diacetyl-allantoin (Formel VII), das seinerseits weiter zum Teil Acetyl verliert.

1,7-Dimethyl-9-acetyl-spirodihydantoin (Formel VI)

In 20 ccm siedendes Wasser wurde 1 g 1,7-Dimethyl-3,9-diacetyl-spirodihydantoin nach und nach eingetragen. Unter starker Kohlendioxyd-Entwicklung erfolgte schnell Lösung. Aus dieser Lösung kamen beim Kühlen mit Eiswasser 0,2 bis 0,3 g 1,7-Dimethyl-9-acetyl-spirodihydantoin als gestreckte Blättchen von sechseckigem oder auch elliptischem Umriß. Schmp. 232—234° (k. Th.) unter Bläschenbildung. Das Rohprodukt ließ sich ohne Änderung des Schmelzpunktes aus Wasser oder Alkohol umkristallisieren.

2,372 mg Subst.: 0,489 ccm N (18,5°, 759 mm).

$C_9H_{10}O_2N_4$ Ber. N 22,1 Gef. N 21,7

Der Stoff löste sich außerordentlich leicht und schnell in Aceton, leicht in Wasser, Alkohol, Essigester, kaum in Äther, Chloroform, Benzol, Tetrachlorkohlenstoff. Alkoholische Ammo-

¹⁾ H. Biltz u. Fr. Max, Ber. 54, 2473 (1921).

niaklösung löste den Stoff sofort, und zwar unter glatter Verseifung zu 1,7-Dimethyl-spirodihydantoin. Ein Abbau zum Allantoinssysteme erfolgte dabei nicht, auch nicht als Nebenreaktion.

Die Stellung des Acetyls im 1,7-Dimethyl-9-acetyl-spirodihydantoin ist schon früher¹⁾ bewiesen worden. Und zwar durch Methylierung mit reinem Diazomethan, wobei das 1,3,7-Trimethyl-9-acetyl-spirodihydantoin entstand, das leicht zu dem bekannten 1,3,7-Trimethyl-spirodihydantoin, Schmp. 183° (k. Th.)²⁾ verseift werden konnte. Von vornherein war übrigens anzunehmen, daß beim Verseifen der Diacetylverbindung das an der aziden Stelle 3 stehende Acetyl leichter austreten wird, als das an 9 stehende.

Acetylierte 1,8-Dimethyl-allantoine aus der Mutterlauge vom vorigen

Das wässrige Filtrat von 1,7-Dimethyl-9-acetyl-spirodihydantoin wurde im Vakuumexsiccator eingeengt, wobei zunächst meist noch Reste von diesem Stoffe kamen. Beim weiteren Eindunsten des Filtrats kamen 0,4—0,5 g Blättchen, die bei 160—170° schmolzen und sich als ein Gemisch von Mono-acetyl- und Di-acetyl-1,8-dimethyl-allantoin erwiesen.

Versuche, die Umsetzung von 1,7-Dimethyl-3,9-diacetyl-spirodihydantoin und kochendem Wasser entweder in der Richtung einer Verseifung zur Mono-acetyl-spiro-Verbindung oder in Richtung eines Abbaus zu den Allantoinderivaten zu leiten, ergaben folgendes:

Der Allantoinabbau wird zurückgedrängt, wenn statt Wasser 50 Prozent. Essigsäure genommen wird. Es entweicht nur wenig Kohlendioxyd, und beim Aufarbeiten wird vorwiegend 1,7-Dimethyl-9-acetyl-spirodihydantoin, z. B. aus 0,4:0,2 g, erhalten. Das hängt mit der alten Erfahrung zusammen, daß der Allantoinabbau der Spirodihydantoine vorwiegend in basischer Lösung erfolgt, woraus verständlich wird, daß in saurerer Lösung das Erhalten des Spiro-

¹⁾ H. Biltz u. L. Loewe, Ber. 64, 1147 (1931).

²⁾ H. Biltz u. L. Loewe, Ber. 64, 1024 (1931).

dihydantoinssystem begünstigt ist. Als Nebenprodukt wurde meist ein wenig unverändertes Ausgangsmaterial und etwas der acetylierten Allantoine erhalten.

Andererseits wurde der Allantoinabbau um ein Geringes begünstigt, wenn die Konzentration an entstehender Säure durch Verdünnen niedrig gehalten wird. Bei langsamem Eintragen von 1 g Diacetyl-1,7-dimethyl-spirodihydantoin in 300 ccm siedendes Wasser wurde nur wenig 1,7-Dimethyl-9-acetyl-spirodihydantoin und etwa 0,5–0,6 g acetylierte 1,8-Dimethyl-allantoine erhalten.

Das Gemisch von Mono-acetyl- und Diacetyl-1,8-dimethyl-allantoin ließ sich in zweierlei Weise trennen. Entweder dadurch, daß 0,5 g Gemisch mit 20 ccm Chloroform verrieben wurde, wobei die Monoacetylverbindung, die in etwas größerer Menge vorhanden war, ungelöst blieb. Oder mit Alkohol: wenn 0,5 g Gemisch mit 15 ccm entwässertem Alkohol kräftig verrieben, und das Gemisch schnell (innerhalb 1 Minute) abgesogen wurde, blieben etwa 0,3 g fast reine Diacetylverbindung zurück; aus dem Filtrate krystallisierte beim Eindunsten etwa 0,2 g Mono-acetyl-Verbindung. An diese Trennung wird zweckmäßig eine Reinigung mit Chloroform angeschlossen. Dies Verfahren zur Trennung überrascht, weil die reinen Acetylverbindungen in Alkohol etwa gleiche Löslichkeit zeigen.

1,8-Dimethyl-8,6-diacetyl-allantoin (Formel VII)

Das Rohprodukt wurde zur weiteren Reinigung aus Alkohol umkrystallisiert. Einige regelmäßige, meist aber verzerrte, sechseckige Täfelchen. Schmp. 180–185° (k. Th.) unter Aufschäumen, aber ohne Verfärbung.

3,394 mg Subst.: 5,561 mg CO₂, 1,558 mg H₂O. — 2,994 mg Subst.: 0,546 ccm N (16°, 749 mm).

C ₁₆ H ₁₄ O ₅ N ₄	Ber. C 44,4	H 5,2	N 20,7
	Gef. „ 44,7	„ 5,1	„ 21,2

Sehr leicht löslich in Chloroform; löslich in Äthyl- und Methylalkohol, Wasser; wenig in Essigester, Aceton; kaum in Äther, Benzol, Tetrachlorkohlenstoff.

Verseifung zu 1,8-Dimethyl-6-acetyl-allantoin. Der Stoff löste sich in gesättigtem, ammoniakalischem Alkohol

bei Zimmertemperatur langsam, beim Erwärmen schneller. Die Lösung wurde bis zur Entfernung des Ammoniaks gekocht. Beim Abkühlen krystallisierte annähernd quantitativ die im folgenden beschriebene Mono-acetylverbindung. Ersichtlich ist das an der aziden Stelle 3 stehende Acetyl hierbei ausgetreten. Auch mit wässriger konz. Ammoniaklösung gelang die Verseifung.

1,8-Dimethyl-6-acetyl-allantoin (Formel VIII)

Das Rohprodukt wurde aus Alkohol umkrystallisiert. Täfelchen von rhombischem Umriss, bei denen die spitzen Winkel häufig abgestumpft waren. Schmp. 197—200° (k. Th.) unter heftigem Aufschäumen und Niedergehen zu einer grünlich-gelben Schmelze.

4,573 mg Subst.: 7,110 mg CO₂, 2,180 mg H₂O. — 2,243, 1,818 mg Subst.: 0,469 (17°, 766 mm), 0,376 (18°, 759 mm) ccm N.

C ₈ H ₁₂ O ₄ N ₄	Ber. C 42,1	H 5,8	N 24,6
	Gef. „ 42,4	„ 5,8	„ 24,8, 24,2

Löslich in Wasser, Alkohol, Eisessig; weniger in Aceton; wenig in Essigester; kaum in Äther, Chloroform, Benzol. Methylierung mit Diazomethan gelang nicht; das fällt auf, weil die Stelle 3 für Eintritt eines Methyls frei ist.

Die Verseifung des Acetyls bereitete große Schwierigkeiten. Abrauchen mit konz. Salzsäure bei 45° veränderte nicht; ebenso wenig kochende, wässrige konz. Ammoniaklösung. Kurze Einwirkung von Natronlauge oder Abrauchen mit konz. Salzsäure oder Jodwasserstoffsäure auf dem Wasserbade bauten weitgehend ab. Eine Reduktion mit Jodwasserstoff zu 1-Methyl-hydantoin war nicht durchführbar. Endlich wurde im basischen Bleiacetat ein geeignetes Mittel zur Verseifung gefunden. Eine Lösung von 1 g 1,8-Dimethyl-6-acetyl-allantoin in 20 ccm Wasser wurde mit 6 ccm basischer Bleiacetatlösung (aus 40 g Bleiacetat, 22 g Bleioxyd, 60 ccm Wasser) 2 Stunden auf siedendem Wasserbade erhitzt. Die von einer geringen Menge Bleicarbonat abfiltrierte Lösung wurde mit Schwefelwasserstoff von Blei befreit und auf dem Wasserbade zur Trockne gedampft. Der zunächst glasige Rückstand krystallisierte aus Alkohol. Ausbeute 0,3 g 1,8-Dimethyl-allantoin, Schmp. 223° (k. Th.) unter Aufschäumen

und Gelbfärbung. Ebenso lag der Schmelzpunkt eines Gemisches mit einem Vergleichspräparate. Beim Aufarbeiten der Mutterlauge kamen noch etwa 0,2 g unveränderte Acetylverbindung.

2,331 mg Subst.: 0,608 cem N (17°, 754 mm).

$C_8H_{10}O_3N_4$ Ber. N 30,1 Gef. N 30,4

Reduktion zu 1-Methyl-hydantoin. 0,1 g des so erhaltenen 1,8-Dimethyl-allantoin wurde in üblicher Weise mit Jodwasserstoff reduziert. Es wurde 0,02 g 1-Methyl-hydantoin, Schmp. und Mischschmp. 158°, erhalten.

1,8-Dimethyl-allantoin aus 1,7-Dimethyl-spiro-dihydantoin. Dieser von Max¹⁾ gefundene Abbau wurde nach seiner Vorschrift mit basischer Bleiacetatlösung 2-mal wiederholt und völlig bestätigt.

¹⁾ H. Biltz u. Fr. Max, Ber. 54, 2473 (1921).

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität zu Breslau

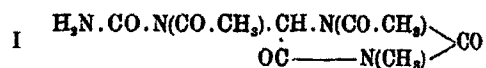
6. Neue Abbauten von AllantoinenVon **Heinrich Biltz** und **Lotte Loewe**

(Eingegangen am 23. Juli 1934)

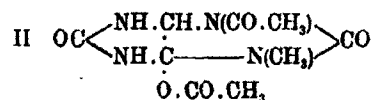
In den zwei vorhergehenden Abhandlungen sind einige acetylierte Allantoinen beschrieben, die durch Abbau acetylierter Spirodihydrantoinen entstanden waren. Diese Ergebnisse veranlaßten Versuche zur Acetylierung von Allantoinen.

3-Methyl-allantoin

Wie schon beschrieben wurde¹⁾, gelang es, 1-Acetyl-3-methyl-allantoin durch $\frac{1}{2}$ stündige Einwirkung kochenden Essigsäureanhydrids zu erhalten. Im folgenden ist gezeigt, daß eine Diacetylverbindung gebildet wird, wenn Essigsäureanhydrid bei Zimmertemperatur in Gegenwart von wenig konz. Schwefelsäure zur Einwirkung kommt. Das eine Acetyl steht sicher an 1, das zweite wahrscheinlich an 6 (Formel I).



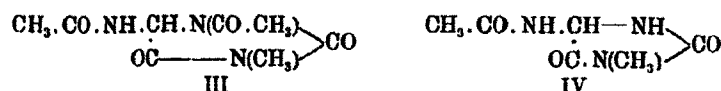
Dieses Acetyl am Sauerstoff einer 4-Oxy-acetylen-diurein-Formel anzusetzen (Formel II), was natürlich auch in Erwägung gezogen wurde, liegt z. Zt. kein Grund vor.



Unter den gleichen Bedingungen liefert Allantoin selbst ebenfalls eine Diacetylverbindung, während es durch kochendes Essigsäureanhydrid nicht verändert wird²⁾.

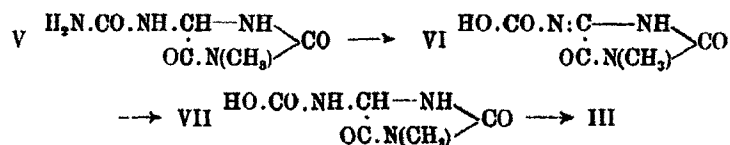
¹⁾ Abhandlung 4 dieser Reihe, S. 255.²⁾ H. Biltz, Ber. 44, 300, Anm. (1911).

Besonders interessant ist nun, daß 3-Methyl-allantoin bei energischer Einwirkung heißen Essigsäureanhydrids einen Abbau erleidet. Die Atome eines Mols Cyansäure treten von den Stellen 7 und 8 aus, und es entsteht unter Eintritt zweier Acetyls 1-Acetyl-3-methyl-5-acetylamino-hydantoin (Formel III).



Diese Umsetzung war schon nach 2-stündiger Kochdauer nachzuweisen; die Ausbeute stieg nach 4—5 Stunden. Solche Präparate waren aber nie ganz rein. Reinprodukte in besserer Ausbeute wurden erhalten, als 20 Stunden eventuell unter Zusatz von etwas Pyridin gekocht wurde, oder als im Einschlußrohre 5—7 Stunden ohne Pyridin auf 160—170° erhitzt wurde.

Der Stoff ist nicht neu; er wurde schon vor 8 Jahren beschrieben¹⁾. Damals wurde er aus 3-Methyl-allantoin, (Formel V) über 3-Methyl-oxonsäure (Formel VI) und 3-Methyl-hydroxonsäure (Formel VII) erhalten. Unser neuer Weg vermeidet die Zwischenprodukte und führt vom gleichen Ausgangsmateriale unmittelbar zum Amino-hydantoin-Derivate.



Als Nebenprodukt wurde eine leichtlösliche Verbindung erhalten, die wir als durch Eintritt eines dritten Acetyls entstanden, also als 1-Acetyl-3-methyl-5-diacetylamino-hydantoin, auffassen. Diese Formel wäre durch weitere Versuche zu stützen. Schon Hanisch hatte den gleichen Stoff beobachtet²⁾.

Das Diacetyl-5-amino-methyl-hydantoin verlor unter dem Einfluß warmer bas. Bleiacetatlösung 1 Acetyl; im Einklange mit früheren Erfahrungen über dies Entacetylierungsmittel das Acetyl von Stellung 1. Das entstandene 3-Methyl-5-acetylamino-hydantoin (Formel IV) erwies sich als

¹⁾ H. Biltz u. H. Hanisch, dies. Journ. [2] 112, 158 (1926).

²⁾ H. Biltz u. H. Hanisch, dies. Journ. [2] 112, 159 (1926).

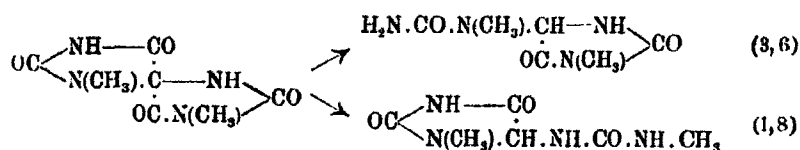
gleich mit einem früher¹⁾ aus 5-Acetylamino-hydantoin und Diazomethan gewonnenen Präparate, für das schon damals die gleiche Stellung des Acetyls angenommen war.

Der Ring des Diacetyl-3-methylamino-hydantoin öffnet sich mit höchstkonz. wässriger Ammoniaklösung. Es entstand α -Acetylamino- ω -methyl-hydantoin-säure als Ammoniumsalz. Diese Formel konnte durch Umsetzungen gestützt werden; auch gelang eine Rückverwandlung in Mono-acetyl- und Diacetyl-methyl-amino-hydantoin.

Der im Vorstehenden beschriebene „Amino-hydantoin-Abbau eines Allantoins“ hat einen Vorgänger in der Verwandlung des Kaffolins zu Acekaffein, die E. Fischer²⁾ auffand, die ihre Erklärung aber erst später fand³⁾. Dabei geht 1,3,6-Trimethyl-allantoin in die Mono-acetyl-Verbindung von 1,3-Dimethyl-5-methylamino-hydantoin über. Schon damals war versucht worden, die Umsetzung auf Allantoin selbst auszudehnen; da sich aber Allantoin bei 15-stündiger Einwirkung kochenden Essigsäureanhydrids nicht wesentlich veränderte, wurde von weiteren Versuchen Abstand genommen. Erst jetzt zeigte sich, daß die Umsetzung eine ausgedehntere Bedeutung hat.

1,8-Dimethyl-allantoin

1,8-Dimethyl-allantoin wurde aus 1,7-Dimethylspirodihydantoin durch Abbau erhalten⁴⁾. Dabei wurde das isomere 3,6-Dimethyl-allantoin erwartet, weil bei der Aufspaltung von Spirodihydantoinen in anderen Fällen eine Ringöffnung neben NH gegenüber einer Ringöffnung neben N.CH₃ bevorzugt ist.



¹⁾ H. Biltz u. H. Hanisch, dies. Journ. [2] 112, 147 (1926).

²⁾ E. Fischer, Ann. Chem. 215, 299 (1882).

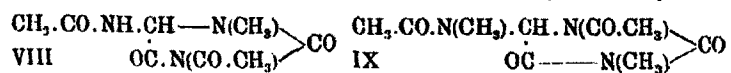
³⁾ H. Biltz, Ber. 44, 289, 300 (1911).

⁴⁾ H. Biltz u. Fr. Max, Ber. 54, 2472 (1921).

Über den Grund für diese abnorme Ringöffnung ist nichts auszusagen. Dafür, daß aber in der Tat 1,8-Dimethylallantoin entsteht, sind zwei Tatsachen als Beweis anzuführen: nämlich erstens seine Reduktion mit Jodwasserstoff zu 1-Methylhydantoin, die wiederholt — zuletzt von uns — bestätigt worden ist. Bei solchen, in zahlreichen anderen Beispielen durchgeführten Reduktionen wird stets der Ring des Allantoins als das entsprechende Hydantoin in guter Ausbeute gefaßt. Und zweitens die Methylierung mit Diazomethan zu einem Trimethylallantoin, das mit Jodwasserstoff 1,3-Dimethylhydantoin ergibt, also zwei Methylgruppen im Ring enthält. Da das eine der zwei Trimethylallantoinen, das dieser Bedingung genügt, das „Kaffolin“¹⁾, seine Methylgruppen in 1,3,6-trägt, kommt für das neue Methylallantoin nur die Formel eines 1,3,8-Trimethylallantoins in Betracht, woraus folgt, daß das zugehörige Dimethylallantoin die Methylgruppen an 1 und 8 besitzen muß; bei der Methylierung durch Diazomethan tritt das neue Methyl ganz normal an die azide Stelle 3. Diese Diskussion der Formel von 1,8-Dimethylallantoin ist für die folgenden Darlegungen wichtig.

In der vorhergehenden Abhandlung sind zwei Acetyl-derivate des 1,8-Dimethylallantoins beschrieben worden, die beide beim Abbau des 1,7-Dimethyl-3,9-diacetylspirohydantoins neben 1,7-Dimethyl-9-acetylspirohydantoin entstanden. Sie sind als 1,8-Dimethyl-3,6-diacetylallantoin und als 1,8-Dimethyl-6-acetylallantoin beschrieben. Wir versuchten nunmehr diese Acetyl-derivate unmittelbar aus 1,8-Dimethylallantoin und kochendem Essigsäureanhydrid zu erhalten. Dies gelang nicht. Vielmehr erfolgte Abbau.

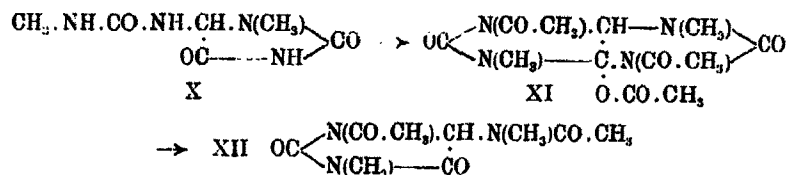
Nach unseren mit dem 3-Methylallantoin gemachten Erfahrungen war bei der Acetylierung ein zu dem dort beschriebenen Aminoderivat isomeres 1-Methyl-3-acetyl-5-acetylaminohydantoin, $C_8H_{11}O_4N_3$ (Formel VIII), zu erwarten. Aber bei Einwirkung kochenden Essigsäureanhydrids



¹⁾ Vgl. H. Biltz, Ber. 44, 298 (1912); H. Biltz u. M. Heyn, Ber. 45, 1671 (1912).

sowohl auf 1,8-Dimethyl-allantoin wie auf seine Diacetylverbindung entstand je in wiederholten Versuchen ein Stoff, der um ein Methyl reicher war, $C_9H_{13}O_4N_3$, und der als Methyl-acetyl-5-[methyl-acetyl-amino]-hydantoin aufzufassen war. Ein Stoff dieser Zusammensetzung hätte aus einem 3,6-Dimethylallantoin entstehen können, nämlich ein 1-Acetyl-3-methyl-5-[methyl-acetyl-amino]-hydantoin (Formel IX); und wir haben diese Möglichkeit ernstlich und wiederholt in Betracht gezogen, mußten sie aber ausschließen, weil an der 1,8-Dimethyl-allantoin-Formel des Ausgangsmaterials nicht zu zweifeln war. Somit blieb die Möglichkeit, daß die Umsetzung mit Essigsäureanhydrid komplizierter verläuft, als zunächst angenommen wurde.

Für die Allantoine ist neben der offenen Formel von 5-Ureido-hydantoinen wiederholt die Zweiringformel von 4-Oxy-acetylen-diureinen in Betracht gezogen worden¹⁾. Ein Beweis für sie ist noch nicht erbracht; sie als tautomere Form zu benutzen, ist aber zulässig; und das würde für unseren Acetylierungsabbau des 1,8-Dimethyl-allantoins (Formel X) zu folgender Umsetzungsfolge führen.



Der Ringschluß bei der Bildung von XI aus X könnte durch das Methyl an 8 begünstigt sein; und entsprechend könnte das in Formel XI, rechts unten an N stehende Acetyl die Ringöffnung beim Übergange von XI zu XII ermöglichen haben. Die Richtigkeit dieser Auffassung wäre durch weitere Versuche zu erproben. Bemerkenswert ist jedenfalls, daß das nunmehr zu besprechende Verhalten von 1,8-Dimethyl-6-acetyl-allantoin gegen kochendes Essigsäureanhydrid ebenfalls die Oxy-acetylendiurein-Formel zur Erklärung erfordert.

Die Mono-acetyl-Verbindung des 1,8-Dimethyl-allantoins weicht in ihrem Verhalten gegen kochendes Essig-

¹⁾ Vgl. H. Biltz u. Fr. Max, Ber. 54, 2451, 2461 (1921).

durch leichter zugänglich zu machen. Für die Zukunft ergeben sich zweierlei Aufgaben: einmal wäre die Reaktion auf weitere Allantoine auszudehnen, die jetzt in größerer Zahl als früher vorliegen. Dabei wären auch die mit Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure bei Zimmertemperatur zu erhaltenden Acetyl-derivate zu verwenden. Besonders interessant wäre ein Studium des 3,8-Dimethyl-allantoin und des 1,3,8-Trimethyl-allantoin, die sich wegen ihres an 8 befindlichen Methyls ähnlich wie unser 1,8-Dimethyl-allantoin verhalten könnten. Die zweite Aufgabe wäre ein näheres Studium unserer Stoffe aus der 1,8-Reihe, die allerdings durch die umständliche Gewinnung des Ausgangsmaterials erschwert wird; dabei könnte sich eine Bestätigung unserer Erklärungen ergeben, oder Änderungen, wie sie immerhin möglich erscheinen.

Beschreibung der Versuche

Acetylierung von 3-Methyl-allantoin

Diacetyl-3-methyl-allantoin (Formel I)

1 g 3-Methyl-allantoin löste sich in 15 ccm Essigsäureanhydrid nach Zugabe von 5 Tropfen konz. Schwefelsäure unter geringer Wärmeabgabe. Aus der Lösung kamen alsbald 1,25 g Krystalle. Aus Methylalkohol Blättchen von rhombischem Umriss; aus Essigsäureanhydrid Doppelpyramiden. Schmelzpunkt 250° (k. Th.) unter Aufschäumen und Bräunen; ein Gemisch mit der in der vierten Abhandlung dieser Reihe über 9-Methyl-harnsäure beschriebenen Mono-acetyl-Verbindung, die fast die gleichen Schmelzerscheinungen aufwies, schmolz bei etwa 230°.

4,847 mg Subst.: 7,510 mg CO₂, 2,250 mg H₂O. — 3,850 mg Subst.: 0,627 ccm N (24°, 757 mm).

C ₉ H ₁₃ O ₆ N ₄	Ber. C 42,2	H 4,7	N 21,9
	Gef. „ 42,3	„ 4,7	„ 21,4

Gut löslich in Wasser, Methylalkohol (wenig in kaltem), Aceton, Äthylalkohol, Essigester, Chloroform; wenig in Benzol, kaum in Äther, Tetrachlorkohlenstoff. Diazomethan wirkte nicht ein.

Diacetyl-allantoin¹⁾

0,5 g getrocknetes Allantoin löste sich in 10 ccm reinem Essigsäureanhydrid nach Zusatz von 3 Tropfen konz. Schwefelsäure bei öfterem Umrühren binnen etwa 10 Minuten. Schon ehe alles in Lösung gegangen war, begann Krystallabscheidung. Deshalb wurde das Gemisch zur Durchführung der Acetylierung von Anfang an in Wasser von 45° gestellt und 1/2 Stunde darin stehen gelassen. Durch Vermehrung des Essigsäureanhydrids auf 15 ccm war keine klare Lösung zu erzielen. Durch Absaugen und sorgfältiges Waschen mit Äther wurde eine Ausbeute von 0,7 g erhalten. Zum Umkrystallisieren eignet sich Eisessig: flache, schmale, vierseitige Prismen mit schräger oder ungleichmäßig dachförmiger Endfläche. Schmelzpunkt 247° (k. Th.) unter Aufschäumen ohne Färbung. Aus Essigsäureanhydrid kam eine geringere Ausbeute als sehr feine Kryställchen von gleichem Zersetzungspunkte.

3,748 mg Subst.: 5,575 g CO₂, 1,402 mg H₂O. — 3,268, 4,246 mg Subst.: 0,676 (22°, 742 mm), 0,880 (22°, 750 mm) ccm N.

C ₈ H ₁₀ O ₆ N ₄	Ber. C 39,7	H 4,2	N 23,1
	Gef. „ 40,5	„ 4,2	„ 23,4, 23,7

Reichlich löslich in Eisessig und Essigsäureanhydrid (wenig bei Zimmertemperatur); wenig in Methyl- und Äthylalkohol, Wasser; kaum in Chloroform, Essigester. Aus Wasser kamen in geringerer Ausbeute schöne, glänzende Krystalle von ähnlichem Habitus heraus, die etwas höher (252°) und unter schwacher Bräunung schmolzen. Gef. N 24,5%. Hieraus ist zu schließen, daß Abspaltung von Acetyl begonnen hat. 1 Acetyl spaltet völlig ab beim Lösen einer Probe in wenig konz. Ammoniaklösung; beim Ansäuern nach 10 Minuten mit Essigsäure schied sich reichlich eine Mono-acetyl-Verbindung ab, die nach Umkrystallisieren aus Eisessig bei etwa 236° (k. Th.) unter Aufschäumen schmolz; bei 240° Bräunung. Blättchen, die zu stern- oder garbenförmigen Gebilden vereinigt waren. Gef. N 27,4%; ber. für C₆H₈O₄N₄ 28,0%. Das letzte Acetyl blieb auch bei 1-tägiger Einwirkung von Ammoniak erhalten. Es ist zu schließen, daß die Diacetylverbindung die Acetyle

¹⁾ Wir danken Herrn Dr. H. Pardon für Nacharbeitung und Erweiterung unserer Versuche.

in 1,3 enthält, und daß aus ihr durch Abspaltung des an der aziden Stelle 3 befindlichen Acetyls das 1-Acetyl-allantoin entsteht.

1-Acetyl-3-methyl-5-acetylamino-hydantoin
(Formel III)

Bei energischer Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf 3-Methyl-allantoin erfolgte Abbau in der offenen Harnstoffkette. Das wurde beobachtet:

1. Beim Erhitzen in der Bombe. 1 g 3-Methyl-allantoin wurde mit 15–20 ccm Essigsäureanhydrid 5–7 Stunden auf 160–170° erhitzt. Die Lösung wurde bei Unterdruck auf dem Wasserbade eingedampft, und der Rückstand aus viel Essigester krystallisiert. Ausbeute 0,4 g. Aus der Mutterlauge kam ein bei etwa 100° schmelzendes Nebenprodukt, das sich als Triacetylverbindung des 3-Methyl-amino-hydantoin erwies. In gleicher Weise wurden Ansätze von 3 g und 50 ccm Essigsäureanhydrid bei entsprechender Ausbeute umgesetzt.

30,2 mg Subst.: 50,1 mg CO₂, 13,7 mg H₂O. — 4,251, 3,322 mg Subst.: 0,705 (18°, 754,5 mm), 0,575 (18°, 769,5 mm) ccm N.

C ₉ H ₁₁ O ₄ N ₃	Ber. C 45,0	H 5,2	N 19,7
	Gef. „ 45,2	„ 5,1	„ 19,3, 20,5

Der Stoff erwies sich in allen Eigenschaften als gleich mit den Präparaten von Hanisch¹⁾. Die geringe Schärfe des Schmelzpunktes zeigte sich auch hier, beobachtet wurde Sintern von 195° ab, weiterhin beginnendes Schmelzen; bei etwa 218° war alles geschmolzen; Hanisch hatte angegeben 199° und 221–222°.

2. Bei längerer Kochdauer unter Zusatz von Pyridin. Lösungen von 2 g 3-Methyl-allantoin in 40 ccm Essigsäureanhydrid und 8 Tropfen Pyridin wurden 20 Stunden im Kochen gehalten. Die Lösung des Abdampfrückstandes in Essigester lieferte beim Eindunsten Krystalle, die durch wenig Essigester von anhaftender brauner Schmiere befreit wurden. Umkrystallisieren aus Alkohol ergab 0,6 g Reinprodukt.

Der Zusatz von Pyridin wird sich erübrigen. Auch ohne ihn wurden schon bei kürzerer Kochdauer Präparate erhalten,

¹⁾ H. Biltz u. H. Hanisch, dies. Journ. [2] 112, 153 (1926).

die annähernd rein waren. Bei Verwendung von 1 g 3-Methylallantoin und 40 ccm Essigsäureanhydrid war nach 2 stündigem Kochen die Ausbeute an Rohprodukt gering, bei 4—5-stündigem Kochen stieg sie auf 0,2 g. Solche Präparate waren nicht ganz rein, weil die Umsetzung nicht zu Ende gegangen war. Stets fand sich außerdem wie auch bei den früheren beschriebenen Darstellungen als Nebenprodukt etwas von der oben erwähnten Triacetylverbindung in den Mutterlaugen.

3. Aus Diacetyl-3-methyl-allantoin, 1 g in 40 ccm Essigsäureanhydrid, wurde nach 2-stündigem Kochen wenig, nach 4—6-stündigem Kochen etwa 0,7 g Rohprodukt erhalten, aus dem beim Umkrystallisieren aus Alkohol noch etwas Diacetyl-methyl-allantoin entfernt wurde. Auch dann war das Präparat nicht so rein, wie die zuerst beschriebenen. Gef. N 19,3%.

Nach diesen Erfahrungen empfiehlt sich für die Darstellung am besten 20-stündiges Kochen einer Lösung von 3-Methylallantoin in Essigsäureanhydrid oder kürzeres Erhitzen im Einschlußrohre. So wird der Stoff bequemer erhalten als nach Hanisch.

Das Nebenprodukt 1-Acetyl-3-methyl-5-[diacetyl-amino]-hydantoin

Die Essigester-Mutterlaugen, aus denen Diacetyl-methyl-amino-hydantoin krystallisiert war, gaben beim Eindunsten andere Krystalle oder einen Sirup. Nach Aufnehmen mit wenig Alkohol kamen große, schöne Krystalle, die durch Umkrystallisieren leicht zu reinigen waren. Täfelchen von rhombischem Umriß, bei denen oft eine Ecke abgestumpft war. Schmelzpunkt 100° ohne Aufschäumen. Die Ausbeute aus 1 g 3-Methylallantoin betrug ungefähr 0,4—0,5 g.

30,0, 31,1 mg Subst.: 52,8, 54,8 mg CO₂, 14,4, 15,0 mg H₂O. —
3,298, 3,506 mg Subst.: 0,481 (19°, 745 mm), 0,506 (17°, 762 mm) ccm N.

C ₁₀ H ₁₃ O ₆ N ₄	Ber. C 47,0	H 5,1	N 16,5
	Gef. „ 48,0, 48,1	„ 5,4, 5,4	„ 16,7, 17,0

Sehr leicht löslich in Methylalkohol, Essigester, Chloroform, Aceton; leicht in Wasser, Äthylalkohol, Äther, Tetrachlorkohlenstoff; weniger in Benzol.

3-Methyl-5-acetylamino-hydantoin (Formel IV)

Eine Lösung von 2 g Diacetyl-3-methyl-amino-hydantoin in 20 ccm Wasser wurde mit 8 ccm bas. Bleiacetatlösung 5 Stunden auf siedendem Wasserbade erhitzt. Das Filtrat wurde mit Schwefelwasserstoff von Blei befreit und auf dem Wasserbade eingedampft. Der Rückstand wurde aus Alkohol kristallisiert. Sehr feine Prismen, die ersichtlich rechteckig endigten. Ausbeute 1,1 g. Sintern von etwa 190°; bei etwa 205° (k. Th.) war die Probe geschmolzen. Ein Gemisch mit der Diacetylverbindung schmolz um etwa 20° tiefer. Hanisch, der den Stoff auf anderem Wege erhalten hatte, gab an: Sintern von 186°, eine klare Schmelze bei 210° (k. Th.).

4,937 mg Subst.: 7,595 mg CO₂, 2,380 mg H₂O. — 1,753 mg Subst.: 0,380 ccm N (21°, 746 mm).

C ₈ H ₉ O ₃ N ₂	Ber. C 42,1	H 5,3	N 24,6
	Gef. „ 42,0	„ 5,4	„ 24,7

Reichlich löslich in Wasser; ferner in Methyl- und Äthylalkohol, Eisessig; wenig in Essigester, Aceton; kaum in Äther, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff.

Eine Rückacetylierung zur Diacetylverbindung gelang glatt. Eine Probe löste sich auf Zusatz eines Tropfens konz. Schwefelsäure leicht in etwas Essigsäureanhydrid. Nach einiger Zeit wurde mit Alkohol umgesetzt, der Essigester abgedampft, und der Rückstand umkristallisiert.

Ammoniumsalz der α -Acetylamino- ω -methylhydantoinsäure

0,5 g 1-Acetyl-3-methyl-5-acetylamino-hydantoin löste sich langsam in 15 ccm wässriger konz. Ammoniaklösung bei weiterem Einleiten von Ammoniak (15 Minuten). Die Lösung blieb 2 Tage verschlossen stehen. Dann wurde sie im Vakuumexsiccator oder an der Luft bei etwa 50° eingedampft. Gereinigt wurde durch Auskochen mit etwas Alkohol; der Rückstand wurde aus viel Alkohol umkristallisiert. Feine, zugespitzte Prismen. Schmp. 178–180° (k. Th.) unter heftigem Aufschäumen und Braunrotfärbung.

4,468, 31,0 mg Subst.: 5,980, 41,1 mg CO₂, 2,560, 17,9 mg H₂O. —
 3,453 mg Subst.: 0,759 ccm N (25°, 745 mm).

C ₆ H ₁₄ O ₄ N ₄	Ber. C	34,9	H	6,8	N	27,2
	Gef. „	36,5, 36,2	„	6,4, 6,5	„	24,7

Das Zuviel an C und Zuwenig an N wäre durch Verlust von etwas Ammoniak zu erklären. Allerdings gab eine aus konz. Ammoniaklösung umkrystallisierte Probe einen noch geringeren N-Wert (23,5%).

Sehr leicht löslich in Wasser; löslich in Methylalkohol, Eisessig; wenig in Äthylalkohol; kaum in Äther, Essigester, Aceton, Benzol, Tetrachlorkohlenstoff.

Auch aus 3-Methyl-5-acetamino-hydantoin entsteht bei gleicher Behandlung das gleiche Ammoniumsalz der substituierten Hydantoinensäure. Aus 0,5 g wurden 0,55 g erhalten.

Ein Ammoniumsalz liegt vor. Das zeigte sich daran, daß eine Probe mit Platinchlorwasserstofflösung sofort Oktaeder von dessen Ammoniumsalz abschied.

Für die Stellung des Acetyls an der Aminogruppe spricht die Erfahrung, daß der Stoff nach Abrauchen mit konz. Salzsäure im Exsiccator durch Kaliumcyanat nicht in ein Allantoin übergeführt werden konnte, was zu erwarten war, wenn die Aminogruppe nicht substituiert wäre.

Überführung in 3-Methyl-5-acetyl-amino-hydantoin. 0,8 g Ammoniumsalz wurde mit 20 ccm Wasser und mit 10 ccm bas. Bleiacetatlösung 4 Stunden auf siedendem Wasserbade erhitzt. Das Filtrat wurde mit Schwefelwasserstoff von Blei befreit, bei Unterdruck auf dem Wasserbade eingedampft, und der Rückstand aus Alkohol krystallisiert. Es kamen 0,3 g sehr dünne, rechteckig abgeschnittene Prismen, die außer an der Krystallisation an Schmelz- und Mischschmelzpunkt erkannt wurden.

Überführung in 1-Acetyl-3-methyl-5-acetyl-amino-hydantoin. Ein Vorversuch zeigte, daß längere Einwirkung von Essigsäureanhydrid nötig ist. 0,1 g wurde mit 10 ccm Essigsäureanhydrid 3 Stunden im Kochen gehalten, und dann bei Unterdruck eingedampft. Der Rückstand gab aus Essigester 0,08 g Krystalle, die an ihrer Form, an Schmelz- und Mischschmelzpunkt erkannt wurden.

**Acetylierung von 1,8-Dimethyl-allantoin und seinem
Diacetyl-derivate**

**1-Acetyl-3-methyl-5-[methyl-acetyl-amino]-hydantoin
(Formel XII)**

Eine Lösung von 0,5 g 1,8-Dimethyl-allantoin in 40 ccm Essigsäureanhydrid wurde 1, besser 3 Stunden gekocht, und dann bei Unterdruck auf dem Wasserbade eingedampft. Der Rückstand gab aus Essigester 0,3 g Krystalle, die durch wiederholtes Umkrystallisieren aus wenig Alkohol völlig gereinigt wurden. Die Ausbeute war gelegentlich noch besser; so 0,95 g aus 1 g. Schmp. 128—130° (k. Th.) ohne sichtbare Zersetzung; ließ man die geschmolzene Probe wieder erstarren, so ergab eine erneute Schmelzpunktbestimmung den Wert 140° (k. Th.). Die Umsetzung, die beim Schmelzen eintritt, wurde nicht untersucht.

Der gleiche Stoff entstand bei 5-stündigem Erhitzen von 1 g 1,8-Dimethyl-allantoin und 20 ccm Essigsäureanhydrid im Rohre auf 160—170°, also unter den gleich energischen Bedingungen, die bei der Umsetzung von 3-Methyl-allantoin angewandt waren. Ausbeute 0,7 g. Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt wie angegeben.

Auch aus 0,5 g 1,8-Dimethyl-3,6-diacetyl-allantoin und 30 ccm Essigsäureanhydrid wurde der gleiche Stoff nach 2-stündigem Kochen erhalten. Ausbeute 0,4 g.

Präparate aus Dimethyl-allantoin:

4,606 mg Subst.: 8,025 mg CO₂, 2,960 mg H₂O (0,019 mg Rückstand), Schoeller. — 2,449, 3,039 mg Subst.: 0,410 (22°, 745,5 mm) (Schoeller), 0,485 (23°, 755 mm) ccm N.

Präparate aus der Diacetylverbindung:

3,693, 5,005 mg Subst.: 6,466, 8,745 mg CO₂, 1,846, 2,560 mg H₂O (Schoeller). — 3,342, 3,671 mg Subst.: 0,530 (23,5°, 761 mm) (Schoeller), 0,590 (20°, 747 mm) ccm N.

$C_9H_{13}O_4N_2$	Ber. C 47,6	H 5,8	N 18,5
	Gef. „ 47,7	„ 5,8	„ 19,0, 18,7
	„ „ 47,8, 47,7	„ 5,6, 5,7	„ 18,3, 18,4

Sehr leicht löslich in Chloroform; leicht löslich in Methyl- und Äthyl-alkohol, Essigester, Benzol, Aceton; kaum in Äther, Tetrachlorkohlenstoff. Die aus Alkohol erhaltenen Kry-

stalle waren Blättchen von 6-seitigem oder trapezförmigem Umriß.

Der Stoff war recht beständig. Im besonderen hielt er die Acetyle sehr fest. Er ließ sich aus alkoholischer Ammoniaklösung unverändert umkrystallisieren. Abrauchen oder 2-stündiges Erhitzen mit gesättigter, methylalkoholischer Chlorwasserstofflösung auf dem Wasserbade veränderte ebenfalls nicht; aus der beim Abdampfen erhaltenen Schmiere krystallisierte er langsam, fast quantitativ wieder aus. Nach mehrstündigem Kochen solcher Lösungen auf freier Flamme war nichts Festes mehr zu erhalten. Ebenso wenig nach 4-stündigem Erhitzen mit bas. Bleiacetatlösung, was sich zum Abspalten von Acetyl sonst bewährt hatte.

Acetylierung von 1,8-Dimethyl-6-acetyl-allantoin

1,8-Dimethyl-3,6-diacetyl-4-äthoxyl-acetylendiurein (Formel XIII)

Eine Lösung von 0,5 g Mono-acetyl-1,8-dimethylallantoin in 40 ccm Essigsäureanhydrid wurde 2 oder 6 Stdn. gekocht. Der durch Eindampfen auf dem Wasserbade bei Unterdruck erhaltene Rückstand wurde zweimal mit Essigester abgeraucht, und seine Lösung in Essigester langsam eindunsten gelassen. Der krystalline Rückstand wurde mit Alkohol aufs Filter gebracht (0,4 g) und aus Alkohol umkrystallisiert. Kurze, derbe, flächenreiche Kryställchen. Schmp. 155—156° (k. Th.) ohne Zers.

4,743, 3,475 mg Subst.: 8,535, 6,309 mg CO₂, 2,100, 1,639 mg H₂O
(Schoeller). — 3,162, 3,465 mg Subst.: 0,518 (23,5°, 761 mm), 0,585
(20°, 747 mm) ccm N (Schoeller).

C ₁₃ H ₁₈ O ₆ N ₄	Ber. C 48,8	H 6,1	N 18,8
	Gef. „ 49,1, 49,5	„ 5,0, 5,3	„ 18,9, 19,3

Aus den Analysen ist zu schließen, daß die Präparate noch nicht ganz rein waren. Der Stoff löste sich spielend in Chloroform, Aceton, Benzol; leicht in Methyl- und Äthylalkohol, Wasser, Äther, Essigester, Tetrachlorkohlenstoff.

1,8-Dimethyl-6-acetyl-4-äthoxyl-acetylendiurein

Eine Lösung von 0,1 g der eben beschriebenen Diacetylverbindung in 10 ccm konz. alkoholischer Ammoniaklösung

wurde auf die Hälfte eingekocht und bei milder Temperatur völlig eingedunstet. Der Rückstand wurde aus Alkohol kristallisiert. Prismen, die beiderseits ungleichmäßig zugespitzt waren. Schmp. 185° (k. Th.) unter Aufschäumen; die Schmelze wurde gegen 200° gelbgrün.

5,183 mg Subst.: 8,860 mg CO_2 , 2,910 mg H_2O (Schoeller). —
2,940 mg Subst.: 0,574 ccm N ($22,5^{\circ}$, 738 mm) (Schoeller).

$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{N}_4$	Ber. C 46,9	H 6,3	N 21,9
	Gef. „ 46,6	„ 6,3	„ 21,9

3,331 mg Subst.: 4,88 ccm $n/50\text{-Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, log Titer 98180 nach Vieböck-Slotta-Haberland¹⁾.

Ber. für ein am Sauerstoff stehendes C_2H_6 11,3%, gef. 12,2%.

Wir sind Herrn Dr. Haberland für die Ausführung dieser Äthoxylbestimmung sehr dankbar.

¹⁾ K. H. Slotta u. G. Haberland, Ber. 65, 125 (1932).

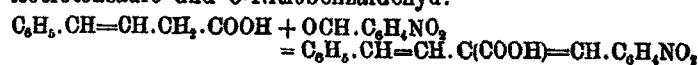
Mitteilung aus der Organischen Abteilung des Chemischen Institutes
der Universität Rostock

**Darstellung der
 α -(o-Nitrobenzal)- β -benzal-propionsäure und
der α -Benzal- β -(o-nitrobenzal)-propionsäure**

Von Friedrich Schenck

(Eingegangen am 20. August 1934)

Die Synthese der α -(o-Nitrobenzal)- β -benzal-propionsäure erfolgte entsprechend der Darstellung der α , β -Dibenzal-propionsäure aus Phenyl-iso-crotonsäure und Benzaldehyd¹⁾ aus Phenyl-iscrotonsäure und o-Nitrobenzaldehyd:



Man kondensiert das aus 0,6 g Phenyl-iso-crotonsäure bereitete, bei 110° getrocknete Natriumsalz mit 0,6 g o-Nitrobenzaldehyd mittels 4 ccm Essigsäureanhydrid durch $\frac{3}{4}$ -ständiges Erhitzen im Ölbad auf 125—130°, zerlegt das Anhydrid mit Wasser und nimmt den Rückstand in Äther und Sodalösung auf. Aus der Sodalösung fällt beim Ansäuern eine Säure, die in Äther gelöst und mit Tierkohle gekocht wird. Nach dem Filtrieren und Einengen erhält man die rein gelbe Säure durch Zusatz von Petroläther. Schmp. 180—181° nach dem UmkrySTALLISIEREN aus Äther-Petroläther. Kurzes Erwärmen mit alkoholischem Kali auf dem Wasserbade verändert die Säure nicht.

11,306 mg Subst.: 0,478 ccm N (26°, 757 mm).

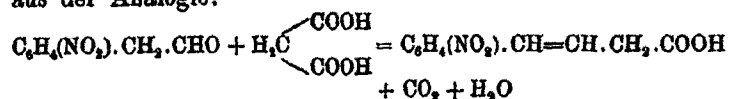
$\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{N}$ (295,2) Ber. N 4,75 Gef. N 4,83

Zur Darstellung der α -Benzal- β -(o-nitrobenzal)-propionsäure nach demselben Verfahren wird o-Nitrophenyl-iscrotonsäure benötigt, die man analog der Darstellung der Phenyliscrotonsäure aus Phenylacetaldehyd und Malonsäure²⁾

¹⁾ Thiele, Ann. Chem. 306, 154 (1899).

²⁾ Fichtner, dies. Journ. [2] 74, 339 (1906).

durch Kondensation von *o*-Nitrophenylacetaldehyd und Malonsäure gewinnen kann. Die Stellung der Doppelbindung folgt aus der Analogie:



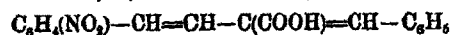
5 g *o*-Nitrophenyl-acetaldehyd werden mit 3,5 g Malonsäure 9 Stunden auf dem siedenden Wasserbade erwärmt (Explosionsgefahr beim Überhitzen). Die anfangs lebhaft entwickelte Kohlendioxidentwicklung läßt sich dann durch 1-stündiges Erwärmen im Ölbad auf 110° beenden. Das nach dem Abkühlen halb erstarrte, rotbraune Produkt nimmt man in Äther auf, kocht mit Tierkohle und filtriert. Die dem Äther mittels Sodalösung entzogene fast farblose Säure wird mehrmals aus Äther-Petroläther und schließlich aus Alkohol-Wasser krystallisiert und schmilzt bei 112—113°.

Zusatz von Pyridin bei der Kondensation verbessert die Ausbeute nicht. Die Kondensation von *o*-Nitrobenzaldehyd mit Malonsäure-diäthylester bei Gegenwart von Eisessig oder Eisessig-Essiganhydrid verläuft noch weniger erfreulich.

14,867, 6,768 mg Subst.: 0,843 (20°, 732 mm), 0,407 (23°, 759 mm) ccm N.

$\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_4\text{N}$ (207,13) Ber. N 6,76 Gef. N 6,80, 6,93

α -Benzal- β -(*o*-nitrobenzal)-propionsäure



1,6 g *o*-Nitrophenyl-isocrotonsäure werden in etwas heißem Methanol mit 0,41 g wasserfreier Soda neutralisiert. Man erhitzt das nach dem Verjagen des Lösungsmittels bei 110° getrocknete Natriumsalz mit 0,85 g Benzaldehyd und 16 ccm Essigsäureanhydrid 3½ Stunden im Ölbad auf 125—135°, zieht das Reaktionsprodukt mit Äther aus und schüttelt den Äther mit Sodalösung. Die gefällte Säure wird in Äther aufgenommen, vom Ungelösten abfiltriert, und der Äther mit Tierkohle gekocht, filtriert und eingeengt. Die gelbe Säure zeigt nach dem Krystallisieren aus Alkohol-Wasser den Schmp. 167—168°.

10,093, 6,224 mg Subst.: 0,398 (23°, 769 mm), 0,268 (23°, 783 mm) ccm N.

$\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{O}_4\text{N}$ (295,2) Ber. N 4,75 Gef. N 4,80, 5,12

Mitteilung aus dem Institut für organische Chemie der Technischen
Hochschule Dresden

**Zur Kenntnis
organischer Arsenverbindungen, XVII¹⁾**

**Über ein polymeres Phenylarsinoxyd
und über Reaktionen der m-Phenylenditarsinsäure**

Von

Wilhelm Steinkopf, Siegfried Schmidt und Herbert Penz

(Eingegangen am 11. September 1934)

Phenylarsinoxyd ist auf den verschiedensten Wegen erhalten worden, von La Coste und Michaelis²⁾ aus Phenyl-dichlorarsin und Soda (Schmp. 119—120°), von Bart³⁾ durch direkte Reduktion der Phenylarsinsäure (Schmelzpunkt nicht angegeben), von Gryzskiewicz-Trochimowski, Matcyak und Zablotski⁴⁾ aus Phenylarsindicyanid durch Kochen mit Wasser (Schmp. 129—130°), von Steinkopf und Dudek⁵⁾ aus Nitrosobenzol und Phenylarsin (Schmp. 120—128°), von Blicke und Smith⁶⁾ durch Reduktion der Phenylarsinsäure in Methylalkohol zum Chlorid und dessen Hydrolyse durch Natronlauge (Schmp. 144—146°) und von Blicke und Powers⁷⁾ aus Diphenyldijoddiarsin mit Natronlauge (Schmp. 145—147°). Als

¹⁾ 16. Mitteilung: Ber. 65, 409 (1932).

²⁾ Ann. Chem. 201, 200 (1880).

³⁾ Ann. Chem. 429, 100 (1922).

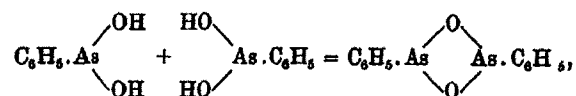
⁴⁾ Bull. Soc. chim. France (4) 41, 1923 (1927); Chem. Zentralbl. 1928, I, 515.

⁵⁾ Ber. 62, 2494 (1929).

⁶⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 51, 3479 (1929); Chem. Zentralbl. 1930, I, 668.

⁷⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 55, 315 (1933); Chem. Zentralbl. 1933, I, 1934.

wir analog der Arbeitsweise von Bart Phenylarsinsäure mit schwefliger Säure und wenig Jodwasserstoff in schwefelsaurer Lösung reduzierten, erhielten wir zuerst ein zähes, klebriges Produkt an den Gefäßwänden, das allmählich, indem zugleich ein fester Körper ausfiel, fest wurde. Mit Benzol ließ sich daraus Phenylarsinoxyd ausziehen, dessen Schmelzpunkt durch Umkrystallisieren bis auf 142—145° gebracht wurde. Etwa 30% war aber in Benzol unlöslich. Es ließ sich aus keinem Lösungsmittel umkrystallisieren, schmolz bei etwa 210—220° und löste sich in der Hitze nur in Nitrobenzol und Phenol, kam aber nicht unzersetzt mit viel tieferem Schmelzpunkt (158—168°) wieder heraus. Die Analyse stimmte auf Phenylarsinoxyd. Es muß also wohl ein polymeres Phenylarsinoxyd vorliegen, dessen Molekulargröße nicht bestimmbar ist, wohl aber als die doppelte angenommen werden darf. Seine Bildung könnte man sich aus 2 Mol. primär gebildeter phenylarsiniger Säure folgendermaßen vorstellen:



während das monomere Phenylarsinoxyd durch intramolekulare Wasserabspaltung aus einem Mol phenylarsiniger Säure entstehen würde. Das Polymere wäre dann formal analog dem dimeren Nitrosobenzol.

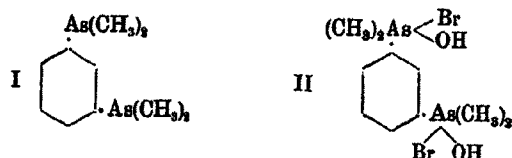
Chemisch verhält es sich wie das Monomere, bildet z. B. mit Salzsäure Phenylarsindichlorid. Vielleicht beruht der oft zu tief gefundene Schmelzpunkt des Monomeren auf einem Gehalt schwer entfernbaren dimeren Oxyds.

In der Verfolgung früherer Arbeiten des einen von uns¹⁾ über die Haftfestigkeit des Arsens interessierte es uns, an tetraalkylierte Diarsine des Benzols Bromcyan anzulagern. Die dabei erwarteten Bromcyanide wollten wir dann wie früher zersetzen. Wir wählten als Ausgangsprodukt die *m*-Phenylen-diarsinsäure, über die noch wenig bekannt war, und stellten sie nach der Angabe von Hans Lieb²⁾ dar. Sie ließ sich in

¹⁾ Steinkopf u. Mitarb., Ber. 54, 841, 848, 2791 (1921); 55, 2597 (1922); 61, 1911 (1928).

²⁾ Ber. 54, 1511 (1921).

üblicher Weise zum *m*-Phenyl-diarsintetrachlorid reduzieren, das mit Methylmagnesiumbromid nach Winmil¹⁾ bzw. Steinkopf und Schwen²⁾ zum As-Tetramethyl-*m*-phenyl-diarsin (I) umgesetzt wurde.



Bromcyan bildet damit wohl primär das entsprechende Bromcyanid. Dies ist aber, ähnlich dem Triphenylphosphinbromcyanid³⁾, derartig hygroskopisch, daß es auch unter den subtilsten Bedingungen nicht als solches, sondern nur in Form seines Hydrolyseproduktes, des As-Tetramethyl-*m*-phenyl-diarsin-di-[oxybromids] (II) zu fassen war.

Die Versuche

Polymeres Phenylarsinoxyd

300 g Phenylarsinsäure werden in 10 Liter Wasser und 400 g Schwefelsäure gelöst und schweflige Säure eingeleitet. Nach einigen Stunden hat sich ein zähes, fadenziehendes Produkt an den Wänden abgeschieden, am nächsten Tage sich darüber eine feste Schicht gebildet. Der Kuchen wird abgelöst, das zähe Produkt möglichst in der Flüssigkeit suspendiert und unter Rühren noch 24 Stunden schweflige Säure eingeleitet. Das nun völlig feste Produkt (236 g) wird erst mit 1 Liter, dann noch zweimal mit je 500 ccm Benzol ausgekocht. Das nach dem Verjagen des Benzols verbleibende Phenylarsinoxyd schmilzt bei 118–120°. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Cyclohexan steigt der Schmelzpunkt bis auf 142–145°, allerdings unter starken Verlusten.

Das in Benzol unlösliche (75,5 g), polymere Phenylarsinoxyd liegt in kleinen, derben Krystallen vor. Schmp. 210–220°.

0,3090, 0,3855 g Subst.: 36,70, 45,80 ccm $n/10\text{-Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

$(\text{C}_6\text{H}_5\text{OAs})_x$ Ber. As 44,61 Gef. As 44,52, 44,53

¹⁾ Journ. Chem. Soc., London 101, 723 (1912).

²⁾ Ber. 54, 1447 (1921).

³⁾ W. Steinkopf u. Buchheim, Ber. 54, 1024 (1921).

10 g werden mit 100 ccm konz. Salzsäure digeriert. Bildung eines Öls. Nach dem Trocknen wird destilliert. Es gehen 12 g Phenyldichlorarsin vom Sdp. 114° (14 mm) über.

m-Phenylendiarsinsäure

Wurde nach H. Lieb¹⁾ dargestellt, zur Reinigung aber die eingeeengte Lösung mit gesättigter Kochsalzlösung versetzt und sofort von Verunreinigungen abfiltriert. Man erhält dann aus dem Filtrat reine, krystalline Arsinsäure.

m-Phenylendiarsintetrachlorid

30 g der Säure werden in gesättigter alkoholischer Salzsäure gelöst. Nach Zusatz eines Tropfens konz. Jod-Jodkaliumlösung wird unter Eiskühlung 12 Stunden schweflige Säure eingeleitet. Es fällt ein gelbbrauner Niederschlag, der flüssig wird. Das Öl wird in Äther mit Chlorcalcium getrocknet und der Verdampfungsrückstand im Hochvakuum in Kohlen säureatmosphäre destilliert. Sdp. 145—146°. Gelbes Öl, das nach längerem Stehen im Vakuumexsiccator strahlenförmig erstarrt. Schmp. 43,5°, vorher Sintern. Wenig löslich in Alkohol, leicht in Äther, Chloroform und Schwefelkohlenstoff. Ausbeute 83% d. Th.

0,2016 g Subst.: 0,1696 g $Mg_2As_2O_7$. — 0,1426 g Subst.: 0,2218 g AgCl.

$C_6H_4Cl_4As_2$	Ber. As 40,76	Cl 38,56
	Gef. „ 40,61	„ 38,48

As-Tetramethyl-m-phenylendiarsin (Formel I)

In eine eisgekühlte Grignardlösung aus 33 g Brommethyl, 9 g Magnesium und 200 ccm Äther wurden 16 g m-Phenylendiarsintetrachlorid in 100 ccm Äther gegeben, wobei jeder Tropfen eine sich beim Schütteln wieder lösende Fällung erzeugt. Zum Schluß 1 Stunde kochen und mit Eis und Salzsäure zersetzen. Ätherlösung mehrmals mit Sodalösung und Wasser schütteln und mit Chlorcalcium trocknen. Lösung hinterläßt 9,4 g eines widerlich riechenden, gelben Öls, das beim Fraktionieren 8,6 g farbloses, bei 140—141° (12 mm) siedendes Tetramethyl-m-phenylendiarsin gibt. Ausbeute 73% d. Th.

¹⁾ A. a. O.

3,786 mg Subst.: 6,010 mg CO₂, 2,020 mg H₂O. — 0,0922 g Subst.:
12,84 ccm n/10-Na₂S₂O₄.

C ₁₀ H ₁₄ As ₂	Ber. C 41,96	H 5,59	As 52,41
	Gef. „ 42,29	„ 5,97	„ 52,20

As-Tetramethyl-m-phenyldiarsin-di-[oxybromid]
(Formel II)

Zu 2 g des Diarsins im 10fachen Volumen Äther werden 1,4 g trocknes Bromcyan in 10 ccm Äther langsam unter Eiskühlung gegeben. Ausfallender krystalliner Niederschlag wird nach kurzem Stehen abfiltriert, mit Äther gewaschen und über Phosphorpenoxyd getrocknet. Sehr hygroskopisch. Schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 161—162°. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Aceton, unlöslich in Äther und Petroläther.

0,1022 g Subst.: 0,0796 g AgBr. — 0,0700 g Subst.: 0,0454 g
Mg₂As₂O₇.

C ₁₀ H ₁₈ O ₂ Br ₂ As ₂	Ber. Br 33,33	As 31,25
	Gef. „ 33,15	„ 31,33

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn

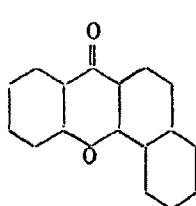
2,3-Benzoxanthon und 9-Phenyl-2,3-benzoxanthenol

[Pyrenumverbindungen, XXIV¹⁾]

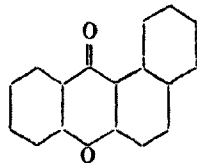
Von W. Dilthey und Ferd. Quint

(Eingegangen am 26. September 1934)

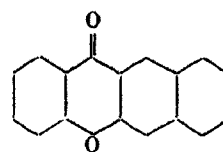
Von den drei theoretisch möglichen Benzoxanthonen kennt man den der α -Naphtholreihe angehörenden Vertreter I²⁾



I (Schmp. 155³⁾
Salzfarbe: gelb mit
grüner Fluorescenz



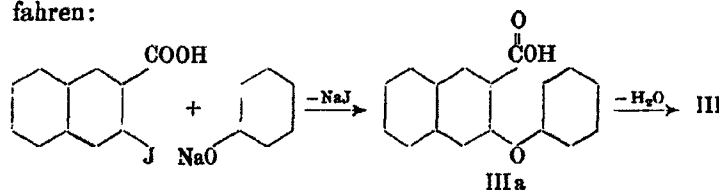
II (Schmp. 142³⁾
Salzfarbe: gelb mit
schwach blaugrüner
Fluorescenz



III (Schmp. 201—202³⁾
Salzfarbe: rot mit
violetter Ablauf

so wie die gewinkelte Form der β -Naphtholreihe II³⁾, während die gestreckte Form III, bisher noch unbekannt, durch Synthese zugänglich gemacht wurde.

Hierbei wurde entsprechend folgender Formulierung verfahren:



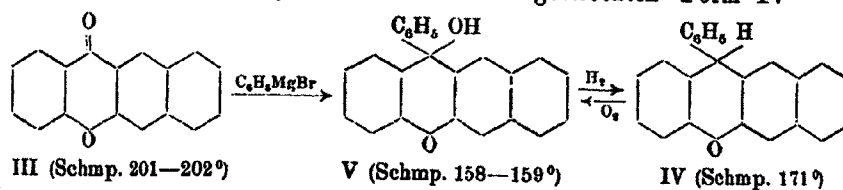
¹⁾ XXIII. Mitteilung: Dies. Journ. [2] 140 65, (1934).

²⁾ C. Graebe u. A. Feer, Ber. 19, 2607 (1886).

³⁾ Vgl. XXIII. Mitt., W. Dilthey, Ferd. Quint u. F. Dahm, dies. Journ. [2] 141, 65 (1934).

Das gestreckte Benzoxanthon krystallisiert in blaßgrünlich-gelben Nadeln, die bei 201—202°, also 60° höher als das isomere gewinkelte Benzoxanthon, schmelzen.

Der Anschluß an das von A. Kaufmann und M. Egner¹⁾ hergestellte Phenylbenzoxanthen der gestreckten Form IV



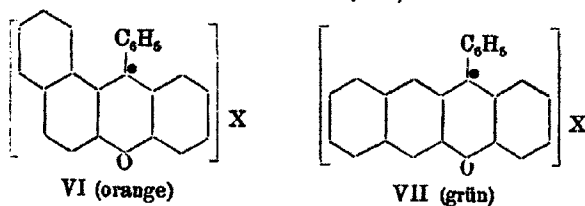
fand sich durch Synthese des Carbinols V aus dem gestreckten Benzoxanthon III mittels Phenylmagnesiumbromids und Reduktion dieses Carbinols zum Xanthen IV, das seinerseits durch Oxydation in das Carbinol V übergeführt werden konnte.

Bemerkenswert ist, daß die gestreckte Form sowohl an sich tiefer farbig ist als auch besonders tiefer farbige Salze gibt, als die gewinkelte.

Schon das freie Naphthoxanthon der gestreckten Form (III) ist deutlich gelber als I und II.

Seine Halochromie ist rot mit violetter Ablauf gegenüber dem Gelb der beiden gewinkelten Formen (I und II).

Ebenso deutlich ist dies bei den an sich farblosen Carbinolen, deren gewinkelte Form VI orangefarbige, deren gestreckte Form jedoch grüne Salze (VII) liefert:



Der Ringschluß in der 2,3-Stellung des Naphthalinkerns hat somit gegenüber dem in 1,2-Stellung eine bathochrome Wirkung. Dies ist in Übereinstimmung mit den Angaben von Paresch Chandra Dutta²⁾, der auf dem Gebiete indigoider Farbstoffe eine gleichartige Beobachtung machte.

¹⁾ Ber. 46, 3785 (1913).

²⁾ Ber. 67, 1319, 1324 (1934).

Experimenteller Teil

2-Phenoxy-naphthalin-3-carbonsäure (Formel IIIa)

Das Kaliumsalz der 2-Jod-naphthalin-3-carbonsäure¹⁾, das man durch Auflösen von 15 g Säure in einer Kaliummethylatlösung aus 2 g Kalium und der entsprechenden Menge Methylalkohol erhält, wird zusammen mit 20 g Phenol (3 Mol. Überschuß), gelöst in Natriummethylat aus 1,3 g Natrium (1 Mol.), nach Zugabe einer Spatelspitze Naturkupfer im Ölbad erhitzt. Nach Abdestillieren des Alkohols vollzieht sich unter lebhaftem Aufschäumen der Umsatz, wobei sich das Reaktionsprodukt krystallin abscheidet. Man steigert die Temperatur bis zum Siedepunkt des Phenols, auf dem man sie noch 5 Min. hält. Nach dem Erkalten wird die Schmelze in heißem Wasser aufgenommen, vom Kupfer abfiltriert und zur Entfernung unverbrauchten Phenols ausgeäthert. Nachdem man durch die wäßrige Lösung zur Entfernung des letzteren $\frac{1}{4}$ Stunde lang Luft gesaugt hat, bringt man die Säure durch Zugabe von konz. Salzsäure zur Abscheidung. Sie fällt als mehr oder weniger dunkel gefärbtes Öl aus, das alsbald teilweise krystallin erstarrt. Das Rohprodukt wird mit hochsiedendem Ligroin ausgezogen, woraus beim Erkalten die Säure in feinen Nadelchen anschießt. Diese schmelzen unscharf zwischen 135 und 160°, und stellen noch ein Gemisch der 2-Phenoxy-3-naphthoesäure mit einer nicht weiter untersuchten Säure vom Schmelzpunkt 132—133° dar. Zur Reinigung löst man in Ammoniumcarbonat und versetzt noch heiß mit 2 n-Essigsäure, wobei die schwerer lösliche 2-Phenoxy-3-naphthoesäure sofort krystallin ausfällt, während die leichter lösliche Säure in Lösung bleibt. Zum Schluß nimmt man nochmals in wenig heißem Eisessig auf, kocht mit etwas Tierkohle und fällt die hiervon befreite Lösung in der Hitze nach und nach mit Wasser. Nach Abkühlen auf Handwärme (in der Kälte fällt noch evtl. vorhandene Säure vom Schmp. 133° mit aus) sammelt man auf einer Nutsche und wäscht mit Wasser aus. Farblose glänzende Nadelchen oder Blättchen, die scharf bei 183—184° schmelzen. Sie lösen sich leicht in Benzol, Alkohol und Eisessig, worin

¹⁾ H. Goldstein u. E. Cornamasaz, *Helv. chim. Acta* 14, 200 (1931).

sie schwach-violette Fluorescenz zeigen, nur spurenweise in heißem Wasser. Konz. Schwefelsäure nimmt sie mit grünlich-gelber Farbe auf, die sich schon nach kurzem Stehen, in der Wärme sofort, nach Rot verschiebt, der Salzfarbe des Xanthons.

0,1166 g Subst.: 0,3300 g CO₂, 0,0501 g H₂O.

C ₁₇ H ₁₂ O ₂	Ber. C 77,29	H 4,58
	Gef. „ 77,19	„ 4,81

2,3-Benzoxanthon (Formel III)

5 g 2-Phenoxy-3-naphthoesäure (Rohprodukt) werden in 150 ccm Benzol gelöst und mit insgesamt 15 g Phosphorpentoxyd, die man portionsweise zugibt, 4—5 Stunden rückfließend gekocht. Hierauf zersetzt man mit Wasser, macht schwach alkalisch und bläst das Benzol mit Wasserdampf ab. Das Xanthon hinterbleibt als bröcklige gelbe Masse, die nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Eisessig (Tierkohle) in Form blaß-grünlich-gelber Nadelchen erhalten wird. Ausbeute 2—3 g. Schmp. 201—202°.

In Alkohol lösen sie sich farblos mit grünstichig-blauer Fluorescenz. Ohne Fluorescenz lösen sie sich in Benzol und Eisessig, in ersterem farblos, in letzterem gelb. Die Lösungs-farbe in konz. Schwefelsäure ist rot mit violettem Ablauf.

0,05606 g Subst.: 0,10978 g CO₂, 0,01261 g H₂O.

C ₁₇ H ₁₀ O ₂	Ber. C 82,90	H 4,09
	Gef. „ 83,03	„ 3,91

9-Phenyl-2,3-benzoxanthenol (Formel V)

Zu einer Grignardlösung aus 3 g Brombenzol (4 Mol.) und 0,5 g Magnesium in 30 ccm Äther läßt man langsam die Lösung von 1 g Benzoxanthon in 50 ccm absolutem Benzol fließen und hält noch 3 Stunden im Sieden. Nachdem man mit Wasser und verdünnter Essigsäure zersetzt hat, schüttelt man die abgehobene Äther-Benzolschicht mit Natriumcarbonatlösung durch, wäscht mehrmals mit Wasser, trocknet über Natriumsulfat und engt auf etwa 50 ccm ein. Nun gibt man 75 ccm Eisessig und 10 ccm Essigsäureanhydrid hinzu, erwärmt bis zum Sieden und versetzt noch warm mit einer Lösung von 1 ccm 70prozent. Überchlorsäure in 10 ccm Essigsäureanhydrid. Das ausgefallene Salz wird in 50 ccm Aceton gelöst und bis zur eben beginnen-

den Trübung in der Kälte Wasser zugesetzt. Die manchmal erst nach längerem Stehen einsetzende Krystallisation wird nach und nach durch weitere Wasserzugabe zu Ende gebracht. Man erhält farblose Nadelchen, die, aus Benzol-Petroläther umkrystallisiert, in Würfeln oder gefiederten Nadelchen, beide zugleich nebeneinander, erhalten werden. Sie schmelzen bei 157,5—158,5°. Die Salzfärbung in konz. Schwefelsäure ist grün (verändert sich mit der Zeit).

0,0817 g Subst.: 0,09886 g CO₂, 0,01299 g H₂O.

C ₂₁ H ₁₆ O ₂	Ber. C 85,15	H 4,97
	Gef. „ 84,88	„ 4,98

Das leicht zu erhaltende Perchlorat bildet grüne, bei 271 bis 272° u. Z. schmelzende Krystalle (entsprechend Formel VII). Der Schmelzpunkt von 171°, den M. Gomberg u. S. Schoepfle¹⁾ diesem Carbinol geben, kommt dem 9-Phenyl-1,2-Benzoxanthanol zu (entsprechend Formel VI).

9-Phenyl-2,3-benzoxanthen (Formel IV)

0,1 g Carbinol werden in 25 ccm Eisessig mit 2 g Zinkstaub 15 Minuten zum Sieden erhitzt und aus der vom Zinkstaub befreiten Lösung das Reduktionsprodukt mit Wasser gefällt. Es schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig bei 171° und zeigte im Gemisch mit einem nach H. Kaufmann und M. Egner²⁾ synthetisierten Produkt keine Depression.

Der I. G. Farbenindustrie, Werk Höchst, danken wir für die Überlassung von Präparaten.

¹⁾ M. Gomberg u. S. Schoepfle, Journ. Amer. chem. Soc. 39, 1682 (1917).

²⁾ A. a. O.

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

Über Oxytriphenylmethane

Kondensierung arylischer Aldehyde mit Phenolen unter Einwirkung der Phosphorsäure

Von Ioan Tănăsescu und Tulu Simonescu

(Eingegangen am 1. März 1934)

Die Synthesen von Oxytriphenylmethanen lassen sich in drei Gruppen einteilen:

a) In substituierten Triphenylmethanen werden auf verschiedenen Wegen andere Substituenten durch Hydroxyle ersetzt [z. B. Diazotierung von Aminotriphenylmethanen¹⁾, Reduktion von Carbinolen²⁾ oder Aurinfarbstoffen³⁾].

b) Kondensierung von Halogenderivaten mit Phenolen [z. B. Benzalchlorid⁴⁾, Tetrachlorkohlenstoff⁵⁾ oder Chloroform⁶⁾].

c) Kondensierung arylischer Aldehyde mit Phenolen. Diese Methode ist entschieden die bequemste und verallgemeinerungsfähig. Als Kondensationsmittel kommen anorganische Säuren, insbesondere Schwefelsäure⁷⁾ und Salzsäure⁸⁾ zur Anwendung.

¹⁾ O. Fischer, Ann. Chem. 206, 153 (1880).

²⁾ O. Doebner, Ann. Chem. 217, 230 (1882).

³⁾ O. Doebner, Ber. 12, 1464 (1879); R. S. Dale u. C. Scholemmer, Ann. Chem. 166, 236 (1873).

⁴⁾ J. Mackenzie, Journ. Chem. Soc., London 79, 1216 (1901).

⁵⁾ M. Gomberg u. H. R. Snow, Journ. Amer. chem. Soc. 47, 198 (1925).

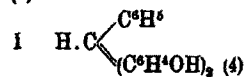
⁶⁾ Harry Baines u. J. E. Driver, Journ. Chem. Soc., London 125, 907 (1924).

⁷⁾ A. Russanow, Ber. 22, 1944 (1889); De Varda M. Zenoni, Gazz. chim. Ital. 21, 174 (1891).

⁸⁾ P. Danckwortt, Ber. 42, 4163 (1909).

Im Zusammenhang mit unseren Untersuchungen über Kondensation der Nitrobenzaldehyde mit Alkylbenzolen und ihren Substitutionsprodukten⁹⁾ beobachteten wir, daß die Orthophosphorsäure bei der Herstellung von Oxytriphenylmethanen aus aromatischen Aldehyden und verschiedenen Phenolen als Kondensationsmittel am geeignetsten ist. Ausbeute und Reinheit der auf diesem Wege hergestellten Substanzen sind besonders günstig.

Durch Kondensation von Benzaldehyd mit Phenol erhält man Leukobenzaurin (I)



vom Schmp. 161° C. Außer durch Schmelzpunktsbestimmung wurde die Substanz noch durch Analyse und Vergleich mit dem von Russanow⁷⁾ erhaltenen Leukobenzaurin identifiziert, sowie durch die Schmelzpunktsbestimmungen der entsprechenden Benzoylderivate¹⁰⁾.

Bei der Kondensierung von Paraoxybenzaldehyd mit Phenol entstehen zwei Substanzen:

a) Durch Ausziehen der Rohmasse mittels Xylol erhält man Leukaurin (II)



vom Schmp. 240° C, das durch seine physikalisch-chemischen Eigenschaften und durch Vergleich mit dem von Dale und Schorlemmer durch Reduktion des Aurins⁸⁾ erhaltenen Leukaurin identifiziert wurde.

b) Der in Xylol unlösliche Rückstand bildet eine ziegelrote Substanz mit Phenolcharakter; sie liefert ein Benzoylderivat und geht durch Reduktion in eine fast farblose, in Alkalien farblos lösliche Substanz mit Phenolcharakter über.

Über die Zusammensetzung dieser Substanz sind wir uns noch nicht im klaren, doch glauben wir, daß der Entstehungsvorgang folgender ist: durch die Phosphorsäure erleidet der Paraoxybenzaldehyd eine Autokondensation, deren Produkt wir

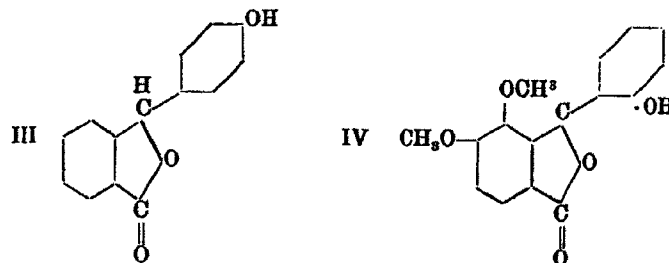
⁹⁾ I. Tănăsescu u. E. Ramontianu, Bull. Soc. Chim. 53, 918 (1933) usw.

¹⁰⁾ A. Russanow, Ber. 22, 1946 (1889).

allerdings noch nicht fassen konnten; ein analoges Verhalten des Paraoxybenzaldehyds wurde aber schon von A. Bourquin¹¹⁾ bei der Einwirkung von Zinkchlorid in Eisessig auf jenen Aldehyd beobachtet.

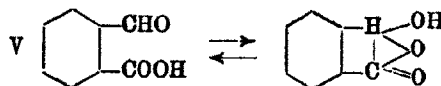
Das Zwischenprodukt kondensiert sich dann mit dem Phenol und gibt die oben beschriebene Substanz.

Durch Kondensation von Phthalaldehyd mit Phenol erhält man mit guter Ausbeute Paraoxyphenylphthalid (III)



vom Schmp. 148° C. Diese Substanz wurde zuerst von Bistrzycki¹²⁾ aus den gleichen Rohstoffen durch Schwefelsäure erhalten. Neuerdings erbrachten M. N. Brubaker und R. Adams¹³⁾ den Beweis, daß die Kondensierung auch in ortho-Stellung zum Phenolhydroxyl stattfinden kann, da sie Phthalid (IV) erhielten.

Unsere Synthese bestätigt in Übereinstimmung mit den erwähnten Synthesen das Bestehen der „Ringkettentautomerie“ beim Phthalaldehyd (V), derentwegen das entsprechende Oxytriphenylmethan nicht erhalten werden kann.



Unsere Methode erwies sich ebenso günstig bei der Kondensation der Nitrobenzaldehyde mit Phenolen.

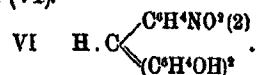
Aus Orthonitrobenzaldehyd und Phenol erhält man glatt

¹¹⁾ A. Bourquin, Ber. 17, 503 (1884).

¹²⁾ A. Bistrzycki u. G. Oehlert, Ber. 27, 2632 (1893); Ber. 31, 2791 (1899).

¹³⁾ M. M. Brubaker u. R. Adams, Journ. Amer. chem. Soc. 49, 2279 (1927).

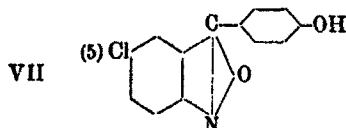
und mit einer Ausbeute von ungefähr 70% 2-Nitro-4',4''-Dioxytriphenylmethan (VI).



Diese Substanz war bisher unbekannt, da sie bei Benutzung anderer anorganischer Säuren (HCl, H₂SO₄) nicht entsteht.

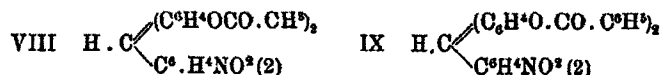
Aus Orthonitrobenzaldehyd und Phenol entsteht durch Schwefelsäure nach Russanow⁷⁾ eine harzige Masse, aus der aber kein einheitliches Produkt gewonnen werden kann.

Wenn die Kondensierung in essigsaurer Lösung mit Salzsäure durchgeführt wurde, erhielten wir sehr leicht und mit guter Ausbeute 5-Chlor-paraoxyphenylanthranil (VII), das auf



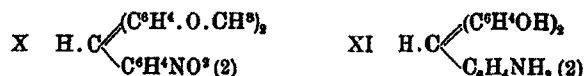
ähnlichem Wege auch von Zincke erhalten wurde¹⁴⁾. Das durch unsere Methode erhaltene 2-Nitro-4',4''-dioxytriphenylmethan hat stark phenolischen Charakter und ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht löslich.

Mit Leichtigkeit geht es in die Diacetylverbindung (VIII) sowie in 2-Nitro-4',4''-dioxybenzoyltriphenylmethan (IX) über.

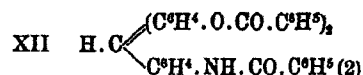


Durch Einwirkung von Methylsulfat bildet es 2-Nitro-4',4''-dimethoxytriphenylmethan (X).

Bei der Reduktion erhält man 2-Amino-4',4''-dioxytriphenylmethan (XI), eine amorphe, gelbliche Substanz von amphoterem Charakter.



Durch Benzoylierung liefert sie 2-Benzoylamino-4',4''-dioxybenzoyltriphenylmethan (XII).



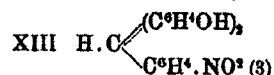
¹⁴⁾ Th. Zincke u. Siebert, Ber. 39, 1930 (1906).

Die Mehrzahl der Substanzen dieser Klasse sind amorphe Pulver mit ungenauem Schmelzpunkt.

Um die Konstitution des 2-Nitro-4',4''-dioxytriphenylmethans noch weiter zu beweisen, stellten wir es auch aus 2-Nitro-4',4''-diaminotriphenylmethan her, das zum erstenmal von einem von uns¹⁵⁾ gewonnen wurde.

Das durch Diazotieren und Verkochen daraus gewonnene 2-Nitro-4',4''-dioxytriphenylmethan (VI) stimmt in seinen physikalischen und chemischen Eigenschaften mit denen der auf direktem Wege erhaltenen Substanz vollkommen überein.

Durch Kondensation von Metanitrobenzaldehyd mit Phenol erhielten wir 3-Nitro-4,4''-dioxytriphenylmethan (XIII).



Den ersten Versuch zur Synthese dieser Substanz machten De Varda und Zenoni⁷⁾ mit Schwefelsäure als Kondensationsmittel. Nach langen und mühseligen Reinigungsoperationen erhielten sie eine kleine Menge einer harzigen Substanz vom Schmp. 60°C und legten ihr auf Grund der Elementaranalyse die Struktur eines 3-Nitro-4,4''-dioxytriphenylmethans bei (XIII). Wohl infolge Materialmangels stellten die Autoren keine Derivate dieser Substanz her.

Später kamen J. Schmidlin und R. Lang¹⁶⁾ bei ihren Untersuchungen über Schmelzdiagramme eines Gemisches von Metanitrobenzaldehyd und Phenol zur Überzeugung, daß De Varda und Zenoni die Substanz XIII nicht synthetisiert haben könnten; somit war die Existenz des 3-Nitro-4,4''-dioxytriphenylmethans zweifelhaft geworden.

Mit Hilfe von Phosphorsäure geht die Kondensation leicht und mit einer Ausbeute von ungefähr 50% vonstatten. Die Substanz ist ein amorphes, homogenes Pulver von weißer Farbe mit etwas rötlicher Tönung, Schmp. 90—91°C.

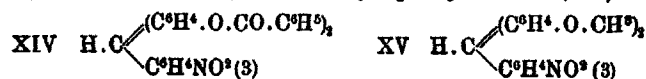
Die von uns gewonnene Substanz unterscheidet sich wesentlich von der von De Varda und Zenoni⁷⁾ beschriebenen, so daß diese Autoren höchstwahrscheinlich ein unreines Produkt

¹⁵⁾ I. Tănăsescu u. A. Silberg, Bull. Soc. Chim. France (4) 51, 1357 (1932).

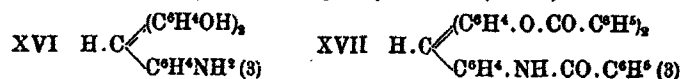
¹⁶⁾ I. Schmidlin u. R. Lang, Ber. 45, 900 (1912).

oder vielleicht eine andere prozentual gleich zusammengesetzte Substanz in Händen hatten.

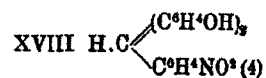
3-Nitro-4,4''-dioxytriphenylmethan (XIII) liefert mit Benzoylchlorid 3-Nitro-4,4''-dioxybenzoyltriphenylmethan (XIV) und mit Methylsulfat 3-Nitro-4,4''-dimetoxytriphenylmethan (XV).



Durch Reduktion mit Zink in alkoholisch-wässriger Lösung erhält man 3-Amino-4,4''-dioxytriphenylmethan (XVI), eine gelbliche Substanz mit Schmp. 114° C (u. Zers.) mit amphoterem Charakter; bei der Benzoylierung entstand daraus 3-Aminobenzoyl-4,4''-dioxybenzoyl-triphenylmethan (XVII).



Durch Kondensation von Paranitrobenzaldehyd mit Phenol (Phosphorsäure) erhält man 4-Nitro-4,4''-dioxytriphenylmethan (XVIII).



Diese Substanz wurde zum ersten Male von Danckwortt¹⁷⁾ aus Paranitrobenzaldehyd und Phenol durch konz. Salzsäure in Eisessiglösung synthetisch hergestellt. Danckwortt beschreibt sie als eine harzige Substanz ohne bestimmte physikalische Daten. Etwas später nahmen Ch. King und A. Lowy¹⁷⁾ die Synthese von Danckwortt wieder auf und erhielten dieselbe harzige Masse, von der sie eine Reihe Bromderivate herstellten.

Durch die Synthese mit Phosphorsäure entsteht das 4-Nitro-4,4''-dioxytriphenylmethan mit einer Ausbeute von ungefähr 80% und in sehr reinem Zustand. Durch einfaches Auflösen in Alkalien und Ausfällen mit Säuren erhält man es in Form eines weißen, oft gelblichen Pulvers, das bei ungefähr 130° C unter vorheriger Zersetzung schmilzt.

Auch dieses Nitrodioxytriphenylmethan (XVIII) bildet 4-Nitro-4,4''-dioxybenzoyltriphenylmethan (XIX), ein weißes,

¹⁷⁾ Ch. King u. A. Lowy, Journ. Amer. chem. Soc. 46, 757 (1924).

Versuchsteil

Leukobenzaurin (I)

5 g Benzaldehyd, 10 g Phenol und 9 g krystallisierte Phosphorsäure (ortho) werden im Wasserbad in einem mit Korkstopfen verschlossenen Erlenmeyerkolben 4 Stunden lang erhitzt. Die zäh-flüssige orangefarbene Masse erstarrt nach dem Erkalten zu einer glasigen, ziegelroten Masse; diese wird mit warmem Wasser gewaschen, in 10 Prozent Lauge gelöst (violette Färbung), mit Wasser auf 2 Liter verdünnt und unter ständigem Umrühren schließlich mit Salzsäure gefällt. Die schwach rotgefärbten Flocken fließen zu einer zähen Masse zusammen. Der getrocknete Niederschlag wird mit Benzol gekocht; aus dem Filtrat scheidet sich nach dem Erkalten das Leukobenzaurin allmählich aus, das nach einer einmaligen Krystallisation aus verd. Alkohol bei 161° C schmilzt und weiße, oft schwach gelbe Krystalle bildet.

Diese Art der Reinigung kann auch bei dem nach Russanow ¹⁾ erhaltenen Rohprodukt angewendet werden.

2,600 mg Subst.: 7,860 mg CO₂, 1,450 mg H₂O.

Ber. C	82,58	H	5,84
Gef. „	82,45	„	6,23

Leukaurin (II)

1 g Paraoxybenzaldehyd, 1,8 g Phenol und 3 g Phosphorsäure werden im Wasserbad 2—3 Stunden wie oben beschrieben erhitzt und das Rohprodukt mit Xylol ausgezogen. Nach Erkalten scheidet sich aus der Lösung das Leukaurin ab, dessen Schmelzpunkt durch 2- bis 3-malige Krystallisation aus Xylol auf 240° C steigt; Ausbeute 0,4 g reines Leukaurin (17%). Die reine Substanz ist farblos, oft schwach rötlich, in Alkalien farblos löslich. In Alkohol leicht löslich, schwerer in Benzol und Toluol selbst beim Erwärmen, ziemlich leicht in siedendem Xylol, woraus sie nach Erkalten wieder ausfällt; in Chloroform und kochendem Wasser wenig löslich.

3,800 mg Subst.: 1,088 cg CO₂, 0,190 cg H₂O.

Ber. C	78,05	H	5,47
Gef. „	78,09	„	5,59

Der in Xylol unlösliche Rückstand wird in ungefähr 20 Prozent Lauge gelöst (mit intensiv rotvioletter Farbe), mit

viel Wasser verdünnt und unter gutem Rühren mit verdünnter Salzsäure ausgefällt. Man filtriert, wäscht mit Wasser und trocknet den Rückstand im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure. Die trockne Masse wird in Eisessig gelöst, woraus sie durch Wasser in Form ziegelroter Flocken ausgefällt wird. Diese Operation wird mehrmals wiederholt, dann löst man die Substanz in 96 prozent. Alkohol und fällt mit Wasser aus. Das Ergebnis ist ungefähr 0,8 g Reinsubstanz (85 %). Die Substanz hat Phenolcharakter, löst sich in Alkalien mit violetter Farbe. Obwohl die Substanz homogen erscheint, stimmen die Analysen nicht überein, sondern variieren mit dem Feuchtigkeitsgrad der ziemlich hygroskopischen Substanz. Durch Benzoylierung (Schotten-Baumann) erhält man ein Benzoylderivat ohne Phenolcharakter, das durch Auflösen in warmem Benzol und Ausfällen mit Benzin (70—100° C) gereinigt wird. Das Benzoat ist schwach gelblich, amorph; auch seine Analysen stimmten nicht untereinander. Durch Reduktion mittels Zinkpulver in alkoholisch-wässriger Lösung entfärbt sich die Substanz ohne aber ein einheitliches Produkt zu geben, da es an der Luft verharzt. Die reduzierte Substanz ist in Alkalien farblos löslich. Über die Zusammensetzung dieser Substanz sind wir uns noch nicht im klaren.

Paraoxyphenylphthalid (III)

1 g Phthalaldehyd, 1,4 g Phenol und 2,5 g Phosphorsäure werden auf dem Wasserbad höchstens 30 Minuten erhitzt. Das mit warmem Wasser gewaschene Produkt wird aus verdünntem Alkohol umkristallisiert; Schmp. 148° C. In Alkalien farblos löslich*).

3,260 mg Subst.: 8,850 mg CO₂, 1,290 mg H₂O.

Ber. C 74,34	H 4,42
Gef. „ 74,04	„ 4,42

2-Nitro-4',4''-dioxytriphenylmethan (VI)

10 g Orthonitrobenzaldehyd, 12 g Phenol und 14 g Phosphorsäure werden 3 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt. Das

*) Anmerkung: Das Rohprodukt löst sich in Alkalien mit rötlicher Farbe, die durch Säuren verschwindet. Dieses läßt uns vermuten, daß sich bei dieser Synthese spurenweise auch Phenolphthalein bildet.

Rohprodukt löst man in 20 Prozent. Alkalilauge, verdünnt auf etwa 3 Liter mit Wasser und fällt unter ständigem Umrühren mit Salzsäure. Man filtriert und wäscht den Niederschlag mit Wasser neutral. Nach 2—3 maliger Wiederholung dieser Operation erhält man die Substanz rein; Ausbeute etwa 70%. Sie stellt eine braune, amorphe Substanz vor mit ungenauem Schmp. bei 92° C, leicht löslich mit roter Farbe in Alkohol, Äther, Essigester, Aceton, Eisessig; schwer löslich in Benzol. Die rote Lösung in Alkalien wird durch Zugabe von Alkohol intensiv grün fluoreszierend. In konz. Schwefelsäure löst sie sich mit intensiv roter Farbe.

4,120, 3,660 mg Subst.: 1,069, 0,955 cg CO₂, 0,181, 0,169 cg H₂O. —
7,510 mg Subst.: 0,31 ccm N (18°, 729 mm).

Ber. C	71,01	H	4,67	N	4,36
Gef. „	70,77, 71,16	„	4,91, 5,16	„	4,55

Synthese durch Diazotierung von 2-Nitro-4',4''-diaminotriphenylmethan. 1 g 2-Nitro-4',4''-diaminotriphenylmethan¹⁵⁾ wird in verdünnter Schwefelsäure (1 ccm konz. Schwefelsäure + 5 ccm Wasser) in der Wärme gelöst. Man kühlt mit Eis und gibt tropfenweise eine Lösung von 0,5 g Natriumnitrit in 4 ccm Wasser zu — die Temperatur soll nicht über + 5° C steigen. — Man erhitzt auf dem Wasserbade bis zum Aufhören der Stickstoffentwicklung. Der Niederschlag wird filtriert, in verdünnten Alkalien gelöst und mit verdünnter Salzsäure ausgefällt. Die erhaltene Substanz ist identisch mit der weiter oben angeführten.

3,665 mg Subst.: 9,505 mg CO₂, 1,610 mg H₂O. — 6,460 mg Subst.:
0,26 ccm N (22°, 738 mm).

Ber. C	71,01	H	4,67	N	4,36
Gef. „	70,73	„	4,91	„	4,37

2-Nitro-4',4''-dioxyacetyltriphenylmethan (VIII)

2 g 2-Nitro-4',4''-dioxytriphenylmethan (VI) werden mit 10 ccm Essigsäureanhydrid und 4 Tropfen konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad 20 Minuten lang erhitzt. Nach dem Erkalten gießt man die Flüssigkeit in 200 ccm Wasser. Nach Zugabe einer NaCl-Lösung fallen braune Flocken aus. Der Niederschlag wird durch Lösen in Methylalkohol und Ausfällen mittels Wasser und Kochsalzlösung gereinigt. Es ist

angezeigt mit verdünnten Lösungen zu arbeiten. Gelbliches, amorphes Pulver mit unscharfem Schmelzpunkt.

1,0780 cg Subst.: 0,88 ccm N (18°, 744 mm).

Ber. N 3,45 Gef. N 3,46

2-Nitro-4',4''-Dioxybenzoyltriphenylmethan (IX)

3 g 2-Nitro-4',4''-dioxytriphenylmethan (VI) werden in 90 ccm 10proz. NaOH mit 8 ccm Benzoylchlorid geschüttelt. Nach drei Umkrystallisierungen aus viel 96 prozent. Alkohol hat das Produkt den Schmp. 155° C (unscharf).

Amorphes, gewöhnlich gelblich-braunes, bisweilen schwach gelbliches Pulver. Leicht löslich in Benzol in der Kälte mit rot-brauner Farbe und grüner Fluorescenz; wird durch Benzin ausgefällt.

4,180 mg Subst.: 1,148 cg CO₂, 0,172 cg H₂O. — 2,175 cg Subst.: 0,55 ccm N (18°, 731 mm).

Ber. C 74,83	H 4,38	N 2,64
Gef. „ 74,90	„ 4,60	„ 2,79

2-Nitro-4',4''-dimethoxytriphenylmethan (X)

2 g 2-Nitro-4',4''-dioxytriphenylmethan (VI) werden in 50 ccm 15 prozent. Natronlauge gelöst, 6 ccm Methylsulfat zugegeben und ungefähr 30 Minuten gerührt. Man filtriert und reinigt den Rückstand durch Lösen in Benzol in der Kälte und Ausfällen mittels Benzin. Amorphes, braunes, in Alkalien unlösliches Pulver.

3,183 mg Subst.: 0,828 cg CO₂, 0,150 cg H₂O.

Ber. C 72,18	H 5,48
Gef. „ 72,08	„ 5,35

2-Amino-4',4''-dioxytriphenylmethan (XI)

1 g 2-Nitro-4',4''-dioxytriphenylmethan (VI) wird in 15 ccm 96 prozent. Alkohol gelöst; man gibt 45 ccm heißes Wasser, 6 g Zinkstaub und einige Körner Calciumchlorid hinzu und kocht unter Rückfluß 1¹/₂ Stunden lang. Die heiße Lösung wird filtriert, nach dem Erkalten setzen sich gelbe Flocken ab. Die Ausfällung wird durch Wasserzugabe und im Bedarfsfalle durch etwas Kochsalzlösung begünstigt. Das überschüssige Zink wird noch 2—3 mal mit etwas heißem Alkohol

ausgezogen und so noch etwas Substanz gewonnen. Reinigung durch Lösen in heißem Benzol und Fällen mit Benzin.

Amorphes, farbloses, in Alkalien farblos lösliches Pulver; in verdünnten anorganischen Säuren etwas schwer, leichter beim Erwärmen löslich; leicht löslich in kaltem Alkohol, Äther, Essigester, Aceton, mit schwach gelber Färbung, in konz. Schwefelsäure mit brauner Farbe und grüner Fluorescenz. Die trockne Substanz ist stark elektrisch geladen. Schmp. 195° C (unscharf).

3,112 mg Subst.: 0,889 cg CO₂, 0,174 cg H₂O. — 1,0420 g Subst.: 0,475 ccm N (20°, 727 mm).

Ber. C	78,32	H	5,88	N	4,81
Gef. „	77,91	„	6,25	„	4,97

2-Benzoylamino-4',4''-dioxybenzoyl-triphenylmethan (XII)

0,5 g 2-Amino-4',4''-dioxytriphenylmethan werden mit 2 ccm Benzoylchlorid und 20 ccm 10 prozent. Natriumhydroxydlösung geschüttelt. Das mit Wasser und verdünntem Ammoniak gewaschene Rohprodukt wird mit heißem 96 prozent. Alkohol ausgezogen (ungelöst bleibt eine zähe Masse). Aus der Lösung wird mit Wasser die Reinsubstanz als ein farbloses, amorphes Pulver ausgefällt; Schmp. bei 110° C.

3,260 mg Subst.: 0,953 cg CO₂, 0,142 cg H₂O. — 1,884 cg Subst.: 0,41 ccm N (17°, 741 mm).

Ber. C	79,60	H	4,80	N	2,32
Gef. „	79,74	„	4,84	„	2,44

3-Nitro-4',4''-dioxytriphenylmethan (XIII)

Man geht bei der Synthese wie im vorher beschriebenen Falle vor (VI). Die Substanz wird durch Lösung in Alkalien und Fällen mittels Säuren gereinigt (verdünnte Lösungen!). Ausbeute ungefähr 50%. Amorphes, weiß-rötliches Pulver vom Schmp. 90—91° C. In Alkalien löst es sich mit gelber Farbe; leicht löslich in kaltem Alkohol, Aceton, Essigester, Eisessig mit gelber Farbe; etwas schwerer in Benzol. Die alkoholische Lösung zeigt nach Zugabe von Alkalien eine grüne Fluorescenz. Die Reinigung der Substanz kann auch zweckmäßig durch

Lösung in kochendem Benzin, woraus sie dann beim Erkalten in Form von weißen Flocken ausfällt, ausgeführt werden.

3,910 mg Subst.: 1,013 cg CO₂, 0,175 cg H₂O. — 1,5915 cg Subst.: 0,61 ccm N (21°, 728 mm).

Ber. C	71,01	H	4,67	N	4,36
Gef. „	70,66	„	5,00	„	4,34

3-Nitro-4',4''-dioxybenzoyltriphenylmethan (XIV)

1 g 3-Nitro-4',4''-dioxytriphenylmethan (XIII) wird mit 30 ccm 10 prozent. NaOH-Lösung und 3 ccm Benzoylchlorid umgesetzt. Reinigung durch Umkrystallisieren aus viel 96 prozent. Äthylalkohol. Farbloses, amorphes Pulver vom Schmp. gegen 89° C; in Alkalien unlöslich.

2,820 mg Subst.: 0,775 cg CO₂, 0,116 cg H₂O. — 2,299 cg Subst.: 0,56 ccm N (21°, 732 mm).

Ber. C	74,83	H	4,38	N	2,64
Gef. „	74,95	„	4,60	„	2,73

3-Nitro-4',4''-dimethoxytriphenylmethan (XV)

Ähnliche Darstellung wie bei (X). Amorphes, schwach gelbliches Pulver aus Methylalkohol vom Schmp. 70° C.

3,720 mg Subst.: 0,983 cg CO₂, 0,193 cg H₂O. — 4,140 mg Subst.: 0,168 ccm N (21°, 728 mm).

Ber. C	72,18	H	5,48	N	4,01
Gef. „	72,07	„	5,80	„	4,42

3-Amino-4',4''-dioxytriphenylmethan (XVI)

Ähnliche Darstellung wie bei (XI). Die Substanz wird in 96 prozent. Alkohol in der Wärme gelöst und mit Wasser gefällt. Amorphes, schwach gelbliches Pulver vom Schmp. 114° C (u. Zers.). Leicht löslich in Äthylalkohol, schwerer in Benzol; in kalten Alkalien mit schwach gelblicher Farbe, in lauwarmer konz. Salzsäure löslich, in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe löslich.

2,380 mg Subst.: 0,665 cg CO₂, 0,140 cg H₂O. — 1,3675 mg Subst.: 0,59 ccm N (21°, 736 mm).

C ₁₉ H ₁₇ NO ₂ + C ₂ H ₅ OH	Ber. C	76,39	H	6,41	N	4,45
	Gef. „	76,20	„	6,59	„	4,75
						21*

**3-Benzoylamino-4',4''-dioxybenzoyl-
triphenylmethan (XVII)**

Ähnliche Darstellung wie bei (XII). Wird durch Lösen in heißem 96-prozent. Äthylalkohol und Fällen mittels Wasser gereinigt.

2,720 mg Subst.: 0,771 cg CO₂, 0,126 cg H₂O. — 1,1340 cg Subst.:
0,25 ccm N (20°, 732 mm).

$C_{26}H_{29}NO_4 + H_2O$	Ber. C 77,27	H 5,03	N 2,25
	Gef. „ 77,31	„ 5,18	„ 2,42

4-Nitro-4',4''-dioxytriphenylmethan (XVIII)

Ähnliche Darstellung wie bei (VI) und (XIII). Gereinigt wird durch Lösung in Alkalien und Fällen mit Säuren (verdünnte Lösungen). Amorphes, schwach gelbliches Pulver vom Schmp. 130° C (unter vorhergehender Sinterung). Verdünnte alkalische Lösungen haben gelbe Färbung. Leicht löslich in Aceton, Alkohol, Äther, Eisessig, schwerer in Benzol und Xylol mit gelber Farbe. In konz. Schwefelsäure mit roter Farbe löslich.

3,410 mg Subst.: 0,8855 cg CO₂, 0,1430 cg H₂O. — 1,250 cg Subst.:
0,53 ccm N (15°, 727 mm).

Ber. C 71,01	H 4,87	N 4,36
Gef. „ 70,82	„ 4,70	„ 4,71

4-Nitro-4',4''-dioxybenzoyltriphenylmethan (XIX)

Ähnliche Darstellung wie bei (IX) und (XIV). Reinigung durch Lösung in Benzol und Fällen mit Benzin. Farbloses, amorphes Pulver, leicht löslich in Benzol, schwerer in 96-prozent. Alkohol. Schmelzpunkt ungenau.

4,440 mg Subst.: 1,2090 cg CO₂, 0,1705 cg H₂O. — 1,4140 cg Subst.:
0,36 ccm N (24°, 736 mm).

Ber. C 74,83	H 4,38	N 2,64
Gef. „ 74,26	„ 4,29	„ 2,84

4-Nitro-4',4''-dimethoxytriphenylmethan (XX)

Ähnliche Darstellung wie bei (X) und (XV). Reinigung durch Umkrystallisierung aus 96-prozent. Alkohol. Ein amorphes, weiß-rötliches Pulver, unlöslich in Alkalien, leicht löslich in Äther. Schmelzpunkt unscharf.

3,480 mg Subst.: 0,918 cg CO₂, 0,172 cg H₂O. — 1,009 cg Subst.:
0,41 ccm N (24°, 725 mm).

Ber. C	72,18	H	5,48	N	4,01
Gef. „	72,36	„	5,56	„	4,36

4-Amino-4',4''-dioxytriphenylmethan (XXI)

Ähnliche Darstellung wie bei (XI) und (XVI). Reinigung durch Lösung in Alkohol und Fällen durch Wasser. Amorphes, farbloses Pulver, das bei 110° schmilzt. Leicht und farblos löslich in Alkalien und verdünnten Säuren. Die alkalischen Lösungen werden bei längerem Stehen an der Luft rot. Schwer löslich in Benzol.

3,055 mg Subst.: 0,8770 cg CO₂, 0,1640 cg H₂O. — 1,240 cg Subst.:
0,55 ccm N (20°, 728 mm).

Ber. C	78,32	H	5,88	N	4,81
Gef. „	78,29	„	6,00	„	4,85

4-Benzoylamino-4',4''-dioxybenzoyl- triphenylmethan (XXII)

Darstellung wie in den Fällen (XII) und (XVII). Reinigung durch Lösung in Benzol und Fällen mit Benzin. Löslich in kochendem 96-prozent. Alkohol, fällt nach Wasserzusatz in Form weißer Flocken aus. Amorphes, farbloses, in den gebräuchlichen Lösungsmitteln lösliches Pulver. Schmelzpunkt unscharf.

3,740 mg Subst.: 1,0850 cg CO₂, 0,160 cg H₂O. — 1,1150 cg Subst.:
0,23 ccm N (22°, 724 mm).

Ber. C	79,60	H	4,80	N	2,32
Gef. „	79,12	„	4,78	„	2,28

4-Nitro-4'-oxyfuchson (XXIII)

4-Nitro-4',4''-dioxytriphenylmethan (XVIII) wird in 25proz. Kalilauge gelöst. Die anfangs hellgelbe Lösung wird nach 24 Stunden intensiv rotbraun. Man verdünnt und fällt mit Salzsäure eine carminrote Substanz aus, die trocken grünen, metallischen Glanz besitzt. Das Pulver ist in der Kälte leicht löslich in Eisessig, Alkohol, Äther, mit intensiv roter Farbe, sehr schwer in Benzol selbst beim Erhitzen. Die schwefelsaure Lösung hat rote Färbung. In Alkalien mit intensiv

violetter Farbe löslich. Analyse der im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure getrockneten Substanz:

3,210 mg Subst.: 0,797 cg CO₂, 0,137 cg H₂O. — 0,5680 cg Subst.:
0,23 ccm N (20°, 736 mm).

Ber. C	67,63	H	4,48	N	4,15
Gef. „	67,71	„	4,77	„	4,47

Durch längeres Trocknen im Vakuum bei 110° C zeigt die Analyse den Verlust von 1 Mol. Wasser an:

3,510 mg Subst.: 0,9150 cg CO₂, 0,139 cg H₂O.

Ber. C	71,45	H	4,10
Gef. „	71,09	„	4,43

4-Nitro-4'-oxybenzoylfuchson (XXIV)

Man benzoyliert 4-Nitro-4'-oxyfuchson (XXIII) nach der Baumann-Schottenschen Methode. Reinigung durch Umkrystallisieren aus 96-prozent. Alkohol. Amorphes, gelbliches Pulver, leicht löslich in heißem 96-prozent. Alkohol, sehr leicht in kochendem Benzol. Schmelzpunkt ungenau.

4,290 mg Subst.: 1,1620 cg CO₂, 0,168 cg H₂O. — 1,116 cg Subst.:
0,36 ccm N (16°, 731 mm).

Ber. C	73,74	H	4,04	N	3,31
Gef. „	73,87	„	4,38	„	3,59

Durch Reduktion des ähnlich wie bei (XI) dargestellten 4-Nitro-4'-oxyfuchsons (XXIII) erhält man 4-Amino-4,4''-dioxypentaphenylmethan (XXI).

3,910 mg Subst.: 0,17 ccm N (19°, 731 mm).

Ber. N	4,81	Gef. N	4,79
--------	------	--------	------

woraus durch Benzoylierung das Tribenzoylderivat entsteht (XXII).

4,090 mg Subst.: 1,188 cg CO₂, 0,168 cg H₂O. — 3,300 mg Subst.:
0,185 ccm N (18°, 731 mm).

Ber. C	79,60	H	4,80	N	2,32
Gef. „	79,22	„	4,59	„	2,46

6.9.34

Mitteilung aus dem Laboratorium des Versuchswerkes „A“ des Trustes für seltene Metalle zu Moskau

Quantitative spektroskopische Schnellbestimmungsmethode der Metalle

I. Mitteilung:

Lithiumbestimmung

Von A. P. Snessarew

(Eingegangen am 4. Juli 1934, gekürzt eingegangen 2. Oktober 1934)

Für die eine sichtbare Spektrallinie aufweisenden Elemente existiert eine minimale Konzentration C_0 , bei der die Linie noch sichtbar ist. Bei geringeren als C_0 -Konzentrationen, aber sonst gleichen Bedingungen ist die Linie nicht sichtbar. Hierauf ist die quantitative Lithiumbestimmung basiert. Vorausichtlich wird man auf diese Weise jedes, eine kennzeichnende Linie aufweisende Element bestimmen können. Der Erfolg ist bedingt durch die Standardisation der Apparatur und der Arbeitsbedingungen.

Die Vorteile dieses Verfahrens sind:

1. Die Bestimmungen sind nicht zahlreich und dabei äußerst einfach, so daß sie auch von einem wenig geübten Chemiker durchgeführt werden können.
2. Die Bestimmung erfordert wenig Zeit (2—3 Stunden, wenn man eine Lithiumlösung hat, und ungefähr 8 Stunden, wenn es sich um ein schwer lösliches Mineral handelt).
3. Es ist nicht notwendig, die Elemente voneinander zu trennen.
4. Die Apparatur ist äußerst einfach; sie besteht aus einem Spektroskop und einer Platinspirale (gewöhnlich kann sogar ein Handspektroskop angewandt werden).

Die Nachteile der Methode sind: die Subjektivität und verhältnismäßig geringe Genauigkeit; diese dürften aber in Bälde überwunden werden.

Die quantitative Spektralbestimmung kann auch ohne die Feststellung der Grenzkonzentration C_0 durchgeführt werden. In diesem Falle erfordert die Bestimmung nur einige Minuten. Hierbei geht man von folgender Überlegung aus: einer gewissen Konzentration entspricht eine Spektrallinie von gewisser Intensität, die aufhört, sichtbar zu sein, wenn eine Lichtquelle genügender Kraft vor das Spektroskop gestellt wird. Die minimal dafür genügende Lichtkraft dient als Maß für die Konzentration¹⁾. Entsprechende Mitteilung folgt.

Experimenteller Teil

1. Bestimmung der minimalen Konzentration C_0

0,1 g reines Lithiumsalz wird in 1 Liter destilliertem Wasser gelöst. Zu der Lösung wird eine gewisse Menge der in dem zu analysierenden Material befindlichen Beimischungen hinzugefügt, um deren Einfluß auf die Sichtbarkeit der Linie berücksichtigen zu können.

Ein abgemessener Teil dieser Lithiumlösung wird systematisch mit destilliertem Wasser verdünnt. Mit Hilfe einer Platinspirale von 3—5 Windungen und von 0,5 mm Drahtdicke wird eine gewisse Menge Lösung genommen und in einem Abstand von 25 mm von der Kegelspitze der Bunsenflamme getrocknet. Sodann wird die Spirale in die Flamme, und zwar 1 cm über dem inneren farblosen Kegel, eingeführt und durch das Spektroskop beobachtet.

Durch allmähliches Verdünnen wird die Konzentration C_0 erreicht, bei der die Linie kaum noch sichtbar ist und rasch verschwindet. Das Lösungsvolumen wird festgestellt, und zwar wiederholt, indem man die Lösung verdünnt und einengt, wobei das Verschwinden und Erscheinen der Linie durch das Spektroskop beobachtet wird. Die Versuche ergaben für C_0 den Wert 0,0000010728 g in 1 ccm.

¹⁾ Von K. A. Snessarew vorgeschlagen.

2. Bestimmung des Lithiumgehaltes in einer Lösung unbekannter Konzentration

Eine abgemessene Probe wird verdünnt oder eingeeengt bis die Konzentration C_0 festgestellt ist.

Wesentlich ist, daß alle Manipulationen — das Entnehmen der Probe mit der Spirale, das Einführen der Probe in die Flamme — genau in derselben Weise durchgeführt werden, wie es bei der Standardlösung geschah.

Von Zeit zu Zeit muß die Sichtbarkeit der Linie der zu untersuchenden Lösung und der Linie der Standardlösung verglichen werden, und nur, wenn diese Linien genau gleich sind, kann die Konzentration C_0 als erreicht betrachtet werden.

Beispiele

a) Standardisierung des Spektroskops. 0,0680 g garantiert chemisch reines Lithiumsulfat werden in 1 Liter destilliertem Wasser gelöst. 100 ccm dieser Lösung bis zu 1 Liter verdünnt. Von dieser zweiten Lösung 100 ccm abgefüllt. Hierin waren 0,00008582 g Lithium enthalten. Die Verdünnung war damit über die Grenze der Sichtbarkeit hinaus gegangen; die Lösung wurde daher eingeeengt und bei 80 ccm die Linie beobachtet.

Die Sichtbarkeitsgrenze der Linie entspricht 0,0000010728 g Lithium in 1 ccm Lösung.

b) Bestimmungen. Eine eine helle Linie aufweisende Lithiumsalzlösung von unbekannter Konzentration wird auf 1 Liter gestellt. 10 ccm von dieser Lösung werden auf 1 Liter verdünnt. Von der zweiten Lösung werden 100 ccm genommen und bis zum Verschwinden der Linie verdünnt. Sodann wird die Lösung bis zum Wiedererscheinen der Linie eingeeengt und 100 ccm abgemessen. Es wurde gefunden:

$$0,0000010728 \times 100 \times 10 \times 100 = 0,1073 \text{ g Lithium.}$$

Die zu untersuchende Lösung enthielt 0,1058 g Lithium.

2. Folgende Tabelle enthält einige nebeneinander nach dem Gooch'schen¹⁾ und dem Spektralverfahren festgestellte Werte:

¹⁾ Proceed. Amer. Acad. Arts Sciences 22 (N. S. 14), 177.

Nach Gooch	0,0029	0,0066	0,1900	0,0059	0,0111	0,1057	1,0586	0,0029
Nach dem Spektralverfahren	0,0030	0,0069	0,1850	0,0064	0,110	0,1174	1,0974	0,0031

Nach Gooch	0,8463	0,1735	0,0170	0,0450	0,0109	0,0633	0,0732
Nach dem Spektralverfahren	0,8435	0,1813	0,0185	0,0459	0,0112	0,0693	0,0758

3. In vier Lösungen wurde nach dem Spektralverfahren der Lithiumgehalt bestimmt.

Lösungen	1	2	3	4	Summe
enthielten	0,005 370	0,001 948	0,001 980	0,000 758	0,010 054

Diese vier Lösungen wurden zusammengemischt und der Lithiumgehalt wieder bestimmt. Es wurden 0,011 240 g Lithium gefunden.

4. In ein und derselben Lösung wurde von verschiedenen Analytikern eine Reihe von Bestimmungen gemacht.

Es wurde gefunden: 0,0260, 0,0270, 0,0278, 0,0250 g Lithium.

Die Lösung enthielt 0,0268 g Lithium.

An der Arbeit beteiligten sich: Ing. P. J. Assoskow und die Laboranten: M. J. Semenowa, E. W. Sitnikowa, W. W. Sajina und N. N. Rosanow.

Moskau, 15. September 1934.

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn

Eigenfarbe und Halochromie einiger tieffarbiger, aromatischer Fünfringketone

(Heteropolare, XXIV¹⁾)

Von W. Dilthey, O. Trösken, K. Plum und W. Schommer

(Eingegangen am 17. Oktober 1984)

Eigenfarbe

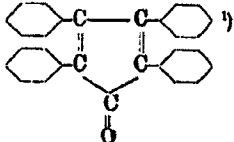
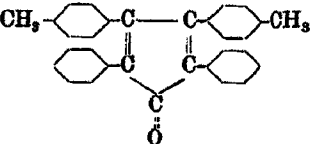
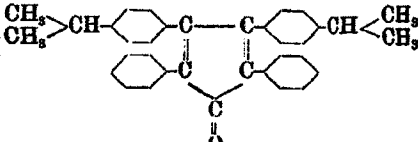
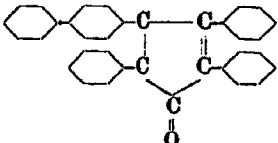
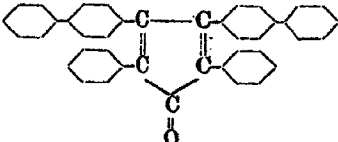
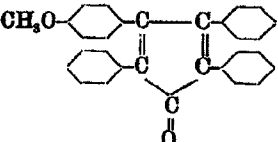
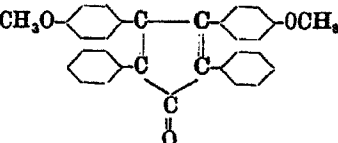
Tetraphenylcyclopentadienon (Formel 1 der Tabelle) bildet bekanntlich dunkle Krystalle, die einen schwarz-violetten Strich geben. In indifferenten Lösungsmitteln löst es sich dunkel violett-rot. Bei Betrachtung unter dem Mikroskop erkennt man, daß das Licht rot durchscheint bei relativ geringer Farbintensität. Fällt man den Körper aus einer Pyridinlösung mit Wasser rasch aus, so erscheinen die amorphen Flocken nur schwach violettrot.

Jede Veränderung, die mit dem Körper am Fünfring oder an der CO-Gruppe²⁾ vorgenommen wird, bewirkt Farblosigkeit, sei es nun, daß Wasserstoff, Wasser, Halogenwasserstoff oder Halogen aufgenommen wird — stets tritt völlige Entfärbung ein. Die Farbe beruht daher auf den beiden Äthylenlücken und auf der CO-Gruppe zusammen.

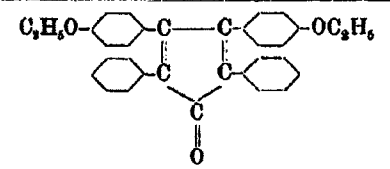
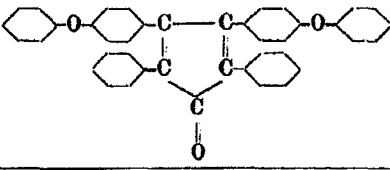
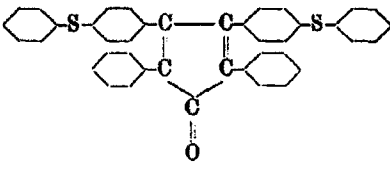
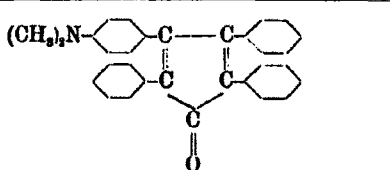
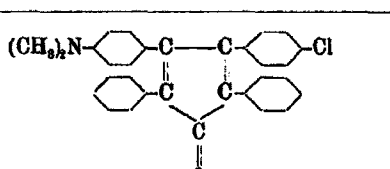
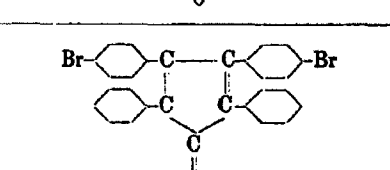
Bei Substitution in den Benzolkernen jedoch bleibt die Farbe erhalten, so daß der Einfluß solcher Substitution auf die Farblage ermittelt werden konnte. Die folgende Tabelle enthält eine Reihe von Substitutionsprodukten des roten Ketons, die Substituenten in p-Stellung der Benzilkomponente enthalten.

¹⁾ XXIII. Mitteilung: Dies. Journ. [2] 139, 1 (1983).

²⁾ Ausgenommen ist der Ersatz des Sauerstoffs durch andere zweiwertige Reste, z. B. = NR, hierbei bleibt die tiefe Farbe bzw. vertieft sich noch.

		Fp.	Eigenfarbe der Krystalle	Farbe in Benzol	Farbe in konz. H ₂ SO ₄
1		217 bis 218°	schwarz; durchscheinend dunkelrot Strich: schwarz	rot- violett- stichig	violett- blau nach 5 Stdn. entfärbt
2		218 bis 219°	schwarz; durchscheinend dunkelrot Strich: schwarz, etwas roter als 1	rot, etwas gelb- stichiger als 1	blau- violett nach 5 Stdn. grünlich
3		214°	schwarz; durchscheinend dunkelrot Strich: schwarz, viel roter als 2	rot, von 1 nicht zu unter- scheiden	blau- violett (etwas roter als 2) nach 5 Stdn. entfärbt
4		215°	grünlich- schwarz Strich: schwarz- braun	gelbrot	blau-grün nach 24 Stdn. verblaßt
5		258 bis 259°	grün-schwarz Strich: schwarz	gelbrot	blau-grün nach 24 Stdn. verblaßt
6		213 bis 214°	schwarz- braun Strich: schwarz- braun	gelbrot	violett-rot
7		222 bis 223°	braun- schwarz Strich: braun	gelb- orange bräun- licher Ton	violett-rot von 6 kaum zu unter- scheiden

¹⁾ W. Dilthey u. F. Quint, dies. Journ. [2] 128, 139 (1930).

		Fp.	Eigenfarbe der Krystalle	Farbe in Benzol	Farbe in konz. H ₂ SO ₄
8		198 bis 199°	grünlich- schwarz Strich: grünlich- schwarz	gelborange (bräunlich- Ton) etwas gelber als 7	violett-rot etwas roter als 6
9		219 bis 220°	bräunlich- schwarz Strich: braun	gelborange etwas roter als 8	violett-blau wie 1
10		199°	feine Nadeln braun Strich: gelb-braun	orange-gelb gelber als 9	grün-blau
11		220 bis 221°	schwarz (wie Gra- phit) Strich: grünlich- schwarz	braun grünstich. (intensive Farbe)	violett nach 5 Stdn. gelb
12		230 bis 231°	schwarz Strich: schwarz wie 11	braun grünstichig wie 11	blau nach 2 Stdn. schmutzig grün; nach 5 Stdn. gelb
13		244 bis 245°	violett- schwarz Strich: schmutzig- violett	rot (violett- stichiger als 1)	violettstichig blau (blauer als 1) nach 24 Stdn. blau-rötlich

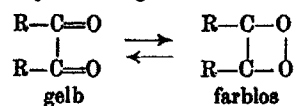
Je feiner die Krystalle sind, desto heller ist ihre Farbe. Die Halochromie der Methoxy-Phenoxy-, Phenthioalkörper ist tagelang haltbar.

Für die Farbe bedeutet es nicht viel, wenn Methyl-(2) oder Isopropyl-(3)-Gruppen eingeführt werden. Wenn überhaupt, dann ist ein leichter hypsochromer Effekt der Substitution bemerkbar, was bei der Lösungsfarbe in Benzol auch angedeutet ist. Stärker hypsochrom wird der Effekt bei Substitution durch Phenyl (4, 5), oder besonders durch Gruppen mit stärkerer auxochromer Eigenschaft wie Methoxyl (6, 7), Äthoxyl (8), bei denen, weniger bei den festen Körpern als besonders bei den Lösungen in Benzol, deutlich die hypsochrome Wirkung zu sehen ist. Die Äthoxylverbindung (8) löst sich in Benzol nur noch gelborange. Dieser gelborange Ton wird nur sehr schwach bathochrom beeinflusst durch Phenoxy-(9) oder gar Phenthio-(10) Gruppen. Zusammenfassend kann man sagen: Positivierende Gruppen wirken in p-Stellung der Benzilkomponente hypsochrom. Dasselbe ist auch der Fall bei der Substitution durch Brom (13), das sich also hier wie ein positivierendes Auxochrom verhält.

Die vorwiegend hypsochrome, aber im ganzen geringe Wirkung in para-Stellung der Benzilkomponente eingeführter Gruppen gab Veranlassung, einen Vergleich mit Benzil und den entsprechend substituierten Benzilderivaten zu suchen.

Hier treffen wir auf ganz analoges Farbverhalten. Während Benzil deutlich gelb ist, nimmt die Farbe ab bei Einführung von Methoxygruppen in para-Stellung, um beim 4,4'-Diäthoxybenzil (sowie übrigens auch beim 2,2'-Dimethoxybenzil) vollständig zu verschwinden.

Diese Farberscheinungen haben A. Schönberg und O. Kraemer¹⁾ valenzchemisch zu deuten versucht, indem sie annehmen, daß hier ähnlich wie beim roten und farblosen o-Chinon eine intramolekulare Verschiebung des Doppelbindungssystems mit Superoxydbindung der Sauerstoffatome stattfindet:



Was aber die Frage nach der Wirkung bekannter Auxochrome in unpolaren organischen Substanzen betrifft, so ist sie

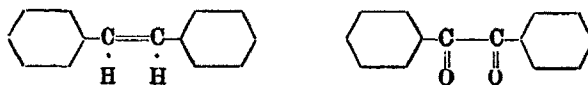
¹⁾ Ber. 55, 1174 (1922); vgl. auch Schönberg u. Bleyberg, Ber. 55, 3753 (1922).

schon behandelt worden. Der Anstoß zu ihrer Deutung kam von Wieland und Meyer¹⁾, die zeigten, daß die Radikale von Malachitgrün und Krystallviolett nicht von ihrem Grundkörper verschieden sind. W. Dilthey²⁾ war der erste, der darauf hinwies, daß dies in bekannten Chromogenen, wie Chalkon, Dibenzalaceton die Regel sei, und daß die starke Wirkung auf die Farbe erst in Ionen auftrete.

W. Dilthey und R. Wizinger³⁾ stellten durch Beibringung reichen Materials diese Feststellung sicher, die dann nachher von Burawoy⁴⁾ lediglich bestätigt wurde.

Das Farbverhalten des Benzils bei der Substitution läßt sich auch in Parallele setzen mit dem des Stilbens. W. Dilthey und R. Wizinger zeigten, daß die symmetrische Einführung von positivierenden Auxochromen in die Molekel des Stilbens fast ohne Wirkung auf die Farbe ist, denn 4,4'-Diamino- oder -Dioxystilbene sind farblos.

Zu derartigen Chromogenen gehört Benzil auch, was sofort einleuchtet, wenn man die beiden Äthankohlenstoffatome nicht valenzchemisch, sondern koordinationschemisch betrachtet.



Ortig sind in beiden Chromogenen die Kohlenstoffatome einfach ungesättigt. Gleichmäßig positivierende (oder auch negativierende) Substitution in beiden Kernen hat demnach auch beim Benzil wie beim Stilben keine erhebliche optische Wirkung. Wird die Substitution aber in den aromatischen Kernen entgegengesetzt gerichtet, so daß die zwischen den Kohlenstoffatomen oder in den CO-Gruppen schwach vorhandenen Dipole verstärkt werden, dann treten auch im Benzil wie im Stilben starke bathochrome Momente auf⁵⁾.

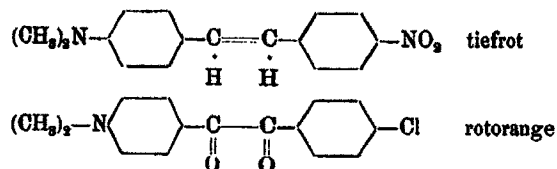
¹⁾ K. H. Meyer u. H. Wieland, Ber. 44, 2557 (1911).

²⁾ W. Dilthey, dies. Journ. [2] 109, 273 (1925).

³⁾ W. Dilthey u. R. Wizinger, dies. Journ. [2] 118, 321 (1928).

⁴⁾ Ber. 65, 1068 (1932) u. a.

⁵⁾ Eine valenzchemische Deutung des Farbübergangs mit der Superoxydformel, die beim Benzil möglich ist, versagt beim Stilben und stößt bei den Fünfringketonen auf Schwierigkeiten. Koordinationschemische Betrachtung erweist sich somit auch hier der valenzchemischen überlegen.



Man sieht somit, daß die schwach hypsochrome Wirkung der Substitution in den β -Phenylkernen des Tetraphenylcyclopentadienons mit derjenigen des Benzils und auch des Stilbens harmoniert. Sie ist im allgemeinen nur sehr schwach hypsochrom, was sich besonders bei den Lösungsfarben in indifferenten Lösungsmitteln zeigt. Die hypsochrome Wirkung steigt mit der positivierenden Wirkung des Auxochroms und wird bei $-S.C_6H_5$ (10) am stärksten, wo sie auch recht auffällig an der festen Substanz erscheint. Nur an der Dimethylamino-Gruppe ist bei der festen Substanz weder ein hypsochromer noch ein bathochromer Effekt zu sehen, da 11 schwarz graphitähnlich ist, wobei die Einführung von Cl in den anderen Kern (12) auch in Lösung ohne sichtbare Wirkung ist.

Diese Fünfringketone können übrigens auch, wenn man sich die Bindung zwischen den C-Atomen 3 und 4 durch Wasserstoff aufgehoben denkt, als Derivate des Dibenzalacetons erscheinen. Bei diesem zeigen aber auch in p-Stellung eingeführte, positivierende Auxochrome keine wesentliche Farbwirkung, so daß auch mit Dibenzalaceton eine gewisse Analogie besteht. Diese Analogie gilt aber nur für die Eigenfarbe der Ketone, nicht aber für die Farbe ihrer Salze.

Salzfarbe (Halochromie)

Ganz anders wird das Bild bei der Halochromie. Hier zeigt sich, daß Alkylreste, Methoxy- und Äthoxy- sowie Dialkylaminogruppen, in die p-Stellungen des Benzilteils der tief-farbigem Ketone eingeführt, einen ganz deutlichen hypsochromen Effekt herbeiführen (nur C_6H_5 und $-S.C_6H_5$ wirken hier, wie immer, bathochrom). Dies stimmt nun nicht mit der Halochromie des Dibenzalacetons überein, welche durch Einführung von OR-Gruppen in die p-Stellung eines oder beider Phenylkerne bathochrom beeinflusst wird¹⁾.

¹⁾ Vgl. P. Pfeiffer „Organische Molekelverbindungen“.

Aber auch mit den Farbänderungen beim Benzil ist dies nicht gleichlaufend. Denn die Halochromie des Benzils, die nur gelb ist, wird durch in p-Stellung eintretende OCH_3 -, OC_2H_5 -Gruppen, die die Substanz selbst farblos machen, nach Rot verschoben.

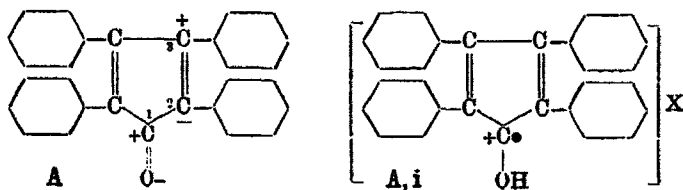
Diese Rotverschiebung der Halochromie durch Auxochrome beim Dibenzalaceton, wie beim Benzil, wird man als durchaus normal bezeichnen dürfen, denn positivierende Auxochrome üben einen besonders kräftigen bathochromen Effekt, nicht in unpolaren Körpern sondern in Ionen aus¹⁾. Diese Regel erleidet nun scheinbar eine Einschränkung durch die Wirkung der Auxochrome auf die Halochromie der Fünfringketone, die als hypsochrom festgestellt ist. Daß diese Ausnahme jedoch nur scheinbar ist und andere Deutung verlangt, erkennt man bei der Betrachtung der durch die Säureaddition gebildeten Ionen. Beim Dibenzalaceton sind wir gewohnt, die Salzbildung durch Aufnahme des Säure-Wasserstoffatoms am Sauerstoff der CO-Gruppe zu schreiben, wodurch das C-Atom dieser Gruppe, aber auch das dem Phenylkern benachbarte, positiviert wird. Letzteres ist auch der Fall, wenn man die Säureanlagerung an einer Äthylenlücke vornimmt. Auf diese positivierten C-Atome kommt somit das Auxochrom direkt zur Wirkung.

Beim Benzil ist es nicht anders. Auch hier muß bei der Halochromie die Positivierung eines oder beider C-Atome stattfinden, auf die dann die OR-Gruppen zur Wirkung kommen.

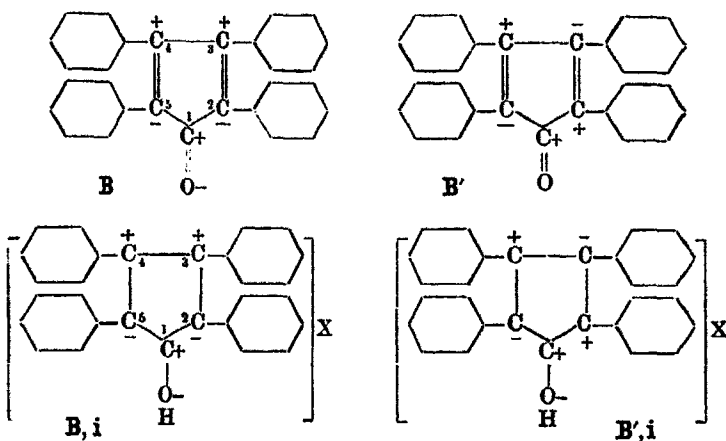
Wenn sich nun die Verhältnisse bei der Halochromie der Fünfringketone umkehren und positivierende Auxochrome hier einen hypsochromen Effekt auslösen, so wird man dies nicht als eine Ausnahme von der Regel aufzufassen haben, sondern den Schluß ziehen müssen, daß in diesem Fall dann die C-Atome 3 bzw. 4 nicht positiviert sind. Sie bzw. eins von ihnen kämen also nicht als Zentralatome des bei der Salzbildung entstehenden positiven Ions in Frage, wie dies entsprechend beim Dibenzalaceton und Benzil der Fall ist und wie es auch hier der Fall sein könnte, wenn die Induktion der Ladung sich in alternierender Weise fortsetzen würde. Es wird nämlich bei diesen Fünfringketonen durch das negative O-Atom

¹⁾ A. a. O.

die Elektronenverteilung so geleitet, daß zunächst einmal das C-Atom (1) der CO-Gruppe positiviert wird (Formel A), danach müßte dann C₂ negativiert, C₃ positiviert werden. Nicht anders wäre es bei der Halochromie (Formel A, i), auch hier müßte C₁ positiviert, C₂ negativiert werden.



Eine alternierende Induktion mit regelmäßig abwechselnd positivem und negativem Ladungsüberschuß ist aber nur in Ringen mit gerader Gliederzahl möglich. Bei ungerader Gliederzahl im Fünfring z. B. können entweder 3 positiviert und 2 negativiert oder 2 positiviert und 3 negativiert Ringatome vorhanden sein, so daß an irgendeiner Stelle zwei gleichmäßig induzierte C-Atome benachbart sein müssen. Bei den vorliegenden Fünfringketonen bewirkt das negative O-Atom die positive Induktion des benachbarten C-Atoms und damit müssen in diesem Ring 3 positiviert C-Atome vorhanden und somit irgendwo 2 positiviert C-Atome benachbart sein. Zur Wahl stehen für die freien Ketone und die Ionen die beiden folgenden Formelbilderpaare (B und B').

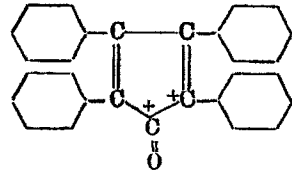


Bei den freien Ketonen liegen die Farberscheinungen so, daß beide Formeln B und B' in Betracht kommen können, jedenfalls sind sie nicht so deutlich, um eine von beiden ganz auszuschließen.

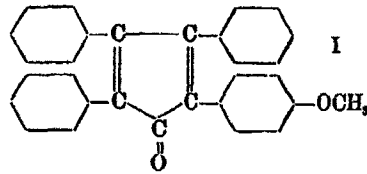
Die Farbänderungen bei der Salzbildung zeigen aber ganz klar, daß für die Ionen die Formel B_i mit positiviertem C₃ und C₄ abzulehnen ist und eine Formel B'_i, bei welcher die beiden aufeinandertreffenden positivierten C-Atome in den Stellungen 1,2- bzw. 1,5 vorliegen, allein in Betracht kommt.

Bewiesen wäre diese Auffassung allerdings erst dann, wenn es gelänge, zu zeigen, daß ein in die p-Stellung des am C-Atom 2 befindlichen Phenylkerns eingeführtes Auxochrom einen bathochromen Effekt bewirkt.

Aus diesem Grunde wurde das 2-p-Anisyl-3,4,5-triphenylcyclopentadienon (Formel I) dargestellt. Es zeigte sich seine



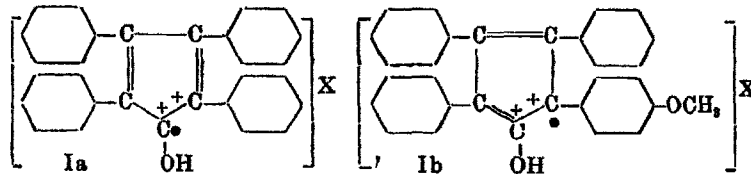
Eigenfarbe: dunkelrot
Halochromie: violett-blau



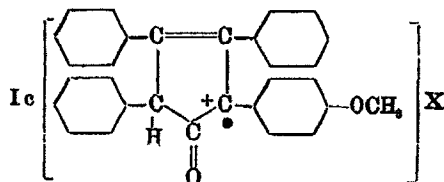
Eigenfarbe: dunkelviolet-rot
Halochromie: grünblau

Eigenfarbe und besonders seine Halochromie gegenüber derjenigen des unsubstituierten Ketons ganz entschieden im bathochromen Sinne verschoben. Die Halochromie des Tetraphenylcyclopentadienons ist violett-blau, die des 2-p-Methoxyketons jedoch grünblau!

Damit wäre nun der Beweis erbracht, daß das C-Atom 2 positiviert ist. Hiermit wäre bei der Formulierung der Salze zu rechnen und es ergäbe sich, immer unter der Voraussetzung der H-Aufnahme am Sauerstoff, außer dem bisher üblichen Formelbild Ia auch die Formel Ib. Außerdem kommt noch eine dritte Salzformel in Betracht.



Bekannt ist, daß diese Fünfringketone sehr leicht 2,5-Additionen (Diensynthesen) zulassen¹⁾, ja es hat sich bei der Wasserstoffaufnahme sogar gezeigt, daß die Addition der H-Atome an die C-Atome 2 und 5 zu stabileren Dihydrokörpern führt als die auch mögliche Hydrierung der CO-Gruppe²⁾. Eine Salzbildung in folgendem Sinne wäre somit durchaus möglich (Ic). Formel Ia erscheint am wenigsten wahrschein-



lich. Welche der beiden letztgenannten Salzformeln Ib oder Ic vorzuziehen ist, dürfte vorderhand schwer zu entscheiden sein, ist aber auch für die Farbe weniger wesentlich. Die Hauptsache ist, daß C-Atom 2 positiv induziert erscheint und maßgebenden Einfluß auf die Farbe und Salzfarbe ausübt.

Die in dieser Arbeit beschriebenen tieffarbigen Ketone werden nach unserer Methode¹⁾ in hochphenylierte Benzolabkömmlinge verwandelt, worüber später berichtet wird.

Der I. G. Farbenindustrie Frankfurt(Main) Höchst danken wir für die Überlassung von Präparaten.

Versuchsergebnisse

2,5-Diphenyl-3,4-di(4'-methylphenyl)-cyclopentadienon (Formel 2 der Tabelle)

Versetzt man eine siedende alkoholische Lösung von 2,4 g Dimethylbenzil³⁾ und 2,1 g Dibenzylketon mit einigen Tropfen Natriummethylatlösung, so tritt unter Aufschäumen die Reaktion ein, wobei sich die Lösung dunkel färbt. Nachdem man 10 Minuten gekocht hat, läßt man erkalten; dabei fällt der Körper in schönen schwarzen Krystallen aus. Ausbeute 1,5 g.

¹⁾ W. Dilthey, W. Schommer u. O. Trösken, Ber. 66, 1627 (1933) u. f.

²⁾ W. Dilthey u. F. Quint, dies. Journ. [2] 128, 139 (1930); W. Dilthey, W. Braun u. O. Trösken, dies. Journ. [2] 139, 1 (1933).

³⁾ E. Stierlin, Ber. 22, 381 (1889).

Aus Eisessig umkrystallisiert zeigt er den Schmp. 218° bis 219°¹⁾.

0,1025 g Subst.: 0,3374 g CO₂, 0,0560 g H₂O.

C ₃₁ H ₂₄ O (Mol.-Gew. 412)	Ber. C 90,26	H 5,87
	Gef. „ 89,95	„ 6,13

2,5-Diphenyl-3,4-di(4'-isopropylphenyl)-cyclopentadienon (Formel 3)

Nach der Vorschrift von M. Böslers²⁾ stellt man das 4,4'-Diisopropylbenzil (Cuminil) durch Oxydation des Cuminoin mit Chlor dar, wobei allerdings leicht Chlorsubstitutionsprodukte entstehen. Deshalb wurde die Oxydation mit Fehlingscher Lösung folgendermaßen durchgeführt:

Zu einer siedenden alkoholischen Lösung von 3,4 g Cuminoin gibt man so lange Fehlingsche Lösung, bis die blaue Farbe bestehen bleibt. Nach dem Erkalten filtriert man das Gemisch von Cuminil mit Kupferoxydul ab. Hieraus läßt sich durch Extraktion mit Alkohol das Cuminil vom Schmp. 82° bis 84° gewinnen. Ausbeute: 2,1 g.

Das Kondensationsprodukt mit Dibenzylketon bildet rotbraune Nadelchen. Ausbeute: 63% d.Th. Aus Eisessig Fp. 214°.

0,1262 g Subst.: 0,4187 g CO₂, 0,0769 g H₂O.

C ₃₅ H ₂₈ O (Mol.-Gew. 468)	Ber. C 89,70	H 6,89
	Gef. „ 89,41	„ 6,82

2,3,5-Triphenyl-4-(4-biphenyl)-cyclopentadienon (Formel 4)

Man gibt zur siedenden alkoholischen Lösung von 0,5 g 4-Phenylbenzil³⁾ und 0,4 g Dibenzylketon 2 ccm einer gesättigten Natriumäthylatlösung, wobei sich die Lösung tief dunkelrot färbt. Nachdem man 5 Minuten gekocht hat, läßt man abkühlen; beim Stehen über Nacht fällt das Reaktionsprodukt in kleinen schwarzen Krystallen aus. Ausbeute: 0,5 g.

Aus Eisessig oder einer Mischung von Benzol mit Ligroin erhält man den Körper vom Schmp. 215°.

¹⁾ Die Lösungsfarben dieses und der folgenden Ketone entnehme man der Tabelle.

²⁾ Ber. 14, 325 (1881).

³⁾ Gomberg u. Natta, Journ. Amer. chem. Soc. 51, 2244 (1929).

4,800 mg Subst.: 16,095 mg CO₂, 2,810 mg H₂O¹⁾.

C ₂₆ H ₂₄ O (Mol.-Gew. 460)	Ber. C 91,26	H 5,26
	Gef. „ 91,45	„ 5,39

2,5-Diphenyl-3,4-di(4-biphenyl)-cyclopentadienon
(Formel 5)

1,8 g Diphenylbenzil²⁾ und 1,1 g Dibenzylketon werden in 50 ccm Alkohol aufgeschlemmt und in der Hitze mit methylalkoholischer Kalilauge 1:4 versetzt. Nachdem man etwa 10 Minuten zum Sieden erhitzt hat, ist alles in Lösung gegangen, und beim Erkalten fällt das Kondensationsprodukt krystallinisch aus. Ausbeute 2,2 g.

Das Umkrystallisieren gelingt aus einer Mischung von wenig Toluol mit Ligroin, wodurch man den Körper in schönen Nadeln vom Schmp. 258—259° erhält.

0,1052 g Subst.: 0,3545 g CO₂, 0,0523 g H₂O.

C ₄₁ H ₂₈ O (Mol.-Gew. 536,23)	Ber. C 91,75	H 5,27
	Gef. „ 91,90	„ 5,56

2,3,5-Triphenyl-4-(4-anisyl)-cyclopentadienon
(Formel 6) [J. ter Horst]

Das Kondensationsprodukt von 4-Methoxybenzil³⁾ und Dibenzylketon fällt in schwarz-rotbraunen Krystallen aus, die nach Umlösen aus Toluol bei 213—214° schmelzen. Ausbeute 70%.

0,1024 g Subst.: 0,3259 g CO₂, 0,05 g H₂O.

C ₃₀ H ₂₂ O ₂	Ber. C 86,9	H 5,4
	Gef. „ 86,8	„ 5,5

2,5-Diphenyl-3,4-di-(4-anisyl)-cyclopentadienon
(Formel 7) [W. Schommer]

Die Kondensation von Anisil mit Dibenzylketon verläuft ohne Schwierigkeit und ergibt das Keton in schwarzroten dicken Krystallen vom Schmp. 222—223°. Ausbeute etwa 90%.

¹⁾ Analyse von Dr.-Ing. A. Schöller, Berlin.²⁾ Gomberg u. Natta, a. a. O.³⁾ C. R. Kinney, Journ. Amer. chem. Soc. 51, 1595 (1929); Mac Kenzie, E. M. Luis, M. Tiffeneau u. P. Weill, Bull. Soc. chim. France 45, 421 (1929).

0,1095 g Subst.: 0,3369 g CO₂, 0,0547 g H₂O.

C ₂₁ H ₂₄ O ₂	Ber. C 83,73	H 5,4
	Gef. „ 83,9	„ 5,6

2,5-Diphenyl-3,4-di-(4'-äthoxyphenyl)-cyclopentadienon (Formel 8)

Zu einer siedenden Lösung von 3 g 4,4'-Diäthoxybenzil¹⁾ und 2 g Dibenzylketon in Alkohol gibt man 7 ccm Natrium-methylatlösung. Man kocht 1 Stunde, wobei sich das Kondensationsprodukt in schönen schwarzen Krystallen ausscheidet. Ausbeute 4,5 g.

Aus Eisessig schwarze Krystalle vom Schmp. 198—199°.

0,1009 g Subst.: 0,3098 g CO₂, 0,0561 g H₂O.

C ₂₃ H ₂₈ O ₂ (Mol.-Gew. 472,28)	Ber. C 83,86	H 5,98
	Gef. „ 83,74	„ 6,22

2,2-Diäthoxybenzil ließ sich nicht mit Dibenzylketon kondensieren²⁾.

2,5-Diphenyl-3,4-di-(4'-phenoxyphenyl)-cyclopentadienon (Formel 9)

Man löst 0,4 g Diphenoxybenzil³⁾ und 0,2 g Dibenzylketon in der nötigen Menge heißen Alkohols auf und gibt 2 ccm methylalkoholische Kalilauge 1 : 4 hinzu. Die Lösung färbt sich unter Aufschäumen tief dunkelbraun. Nachdem man noch einige Minuten zum Sieden erhitzt hat, läßt man erkalten, wobei sich das Kondensationsprodukt in kleinen Krystallen abscheidet. Ausbeute 0,4 g.

Durch Umkrystallisieren aus Eisessig erhält man die Substanz als bräunlich-schwarze Nadeln oder auch in Form derberer Tafeln, die den Schmp. 219—220° zeigen.

4,770 mg Subst.: 15,090 mg CO₂, 2,170 mg H₂O⁴⁾.

C ₄₁ H ₂₈ O ₂ (Mol.-Gew. 568,28)	Ber. C 86,59	H 4,96
	Gef. „ 86,28	„ 5,08

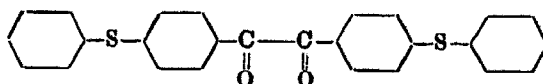
¹⁾ Schönberg, Ber. 55, 3747 (1922).

²⁾ Vgl. Schönberg, a. a. O.

³⁾ A. Schönberg u. O. Krämer, Ber. 55, 1190 (1922).

⁴⁾ Analyse von Dr. Ing. Schöllner, Berlin.

4,4'-Di-phenthioi-benzil,



18,6 g Diphenylsulfid und 6,4 g Oxalylchlorid werden in 120 ccm trockenem Schwefelkohlenstoff gelöst. Hierzu gibt man unter guter Eiskühlung 35 g fein gepulvertes Aluminiumchlorid. Es setzt sofort unter HCl-Entwicklung die Reaktion ein, wobei sich die Lösung tief violett färbt. Nachdem alles Aluminiumchlorid zugegeben ist, läßt man noch kurze Zeit in der Kälte stehen und beendet dann die Reaktion durch gelindes Erwärmen auf dem Wasserbad. Man zersetzt mit Eis und Salzsäure, nimmt das Reaktionsprodukt in Äther auf und trocknet die ätherische Lösung mit Calciumchlorid. Der nach dem Verdampfen des Äthers erhaltene Rückstand wird zunächst aus Ligroin und dann aus Alkohol umkrystallisiert. Schmelzpunkt 104—105°. Ausbeute 9,5 g.

Das Diphenthioi-benzil krystallisiert in Nadeln von schwach gelber Farbe. In konz. Schwefelsäure löst es sich intensiv dunkelbraun. Die Lösung verblaßt beim Stehen nach einiger Zeit und wird bald orange-gelb.

0,1829 g Subst.: 0,3554 g CO₂, 0,0510 g H₂O.

C ₂₆ H ₁₈ O ₃ S ₂ (Mol.-Gew. 426)	Ber. C 73,19	H 4,26
	Gef. „ 72,98	„ 4,29

2,5-Diphenyl-3,4-di(4'-phenthioi-phenyl)-cyclopentadienon (Formel 10)

Man löst 0,5 g 4,4'-Diphenthioi-benzil und 0,25 g Dibenzylketon in heißem Alkohol auf und gibt hierzu 1 ccm einer kalt gesättigten Natriummethylatlösung. Die Lösung färbt sich dabei tief dunkelrot und nach kurzem Aufkochen (2—3 Minuten) beginnen schön dunkelrote Nadeln auszufallen. Ausbeute 0,6 g.

Aus Eissessig schöne braune Nadeln vom Schmp. 199°.

0,2550 g Subst.: 0,1997 g BaSO₄.

C ₂₁ H ₂₀ OS ₂ (Mol.-Gew. 600,36)	Ber. S 10,68	Gef. S 10,76
--	--------------	--------------

2,3,5-Triphenyl-4-(4'-dimethylaminophenyl)-
cyclopentadienon (Formel 11)

Zur siedenden Lösung von 2,5 g Dimethylaminobenzil¹⁾ und 2,1 g Dibenzylketon in 45 ccm Alkohol gibt man 2 ccm methylalkoholische Kalilauge 1:4. Es tritt unter Aufschäumen Dunkelfärbung ein; nach kurzem Kochen läßt man erkalten, wobei sich das Kondensationsprodukt krystallinisch abscheidet. Ausbeute 2,3 g.

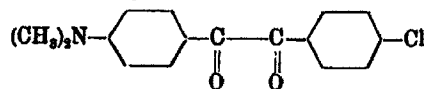
Durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Eisessig erhält man den Körper in schönen schwarzroten Nadelchen, die bei 220—221° schmelzen.

0,1482 g Subst.: 0,4735 g CO₂, 0,0773 g H₂O. — 0,2288 g Subst.: 6,45 ccm N (17°, 761 mm).

C ₃₁ H ₂₅ ON (Mol.-Gew. 427)	Ber. C 87,08	H 5,90	N 3,28
	Gef. „ 87,14	„ 5,84	„ 3,38

4,4'-Tetramethyldiaminobenzil ließ sich nicht mit Dibenzylketon kondensieren.

4-Dimethylamino-4-chlor-benzil,



Die Darstellung dieses Benzils erfolgte durch Oxydation von 4'-Dimethylamino-4-chlorbenzoin mit Fehlingscher Lösung²⁾.

Man setzt zur siedenden Lösung von 2,4 g 4-Dimethylamino-4'-chlorbenzoin in 60 ccm Alkohol bis zur Blaufärbung Fehlingsche Lösung zu. Nach dem Verdünnen mit Wasser und Erkalten extrahiert man das Benzil aus dem Gemisch mit Kupferoxydul durch Alkohol. Aus Alkohol rotorange Nadelchen. Schmp. 143—144°. Ausbeute 1,85 g.

0,1377 g Subst.: 0,3379 g CO₂, 0,0646 g H₂O.

C ₁₆ H ₁₄ O ₂ NCl (Mol.-Gew. 287,57)	Ber. C 66,77	H 4,91
	Gef. „ 66,93	„ 5,25

¹⁾ H. Staudinger, Ber. 46, 3538 (1913).

²⁾ H. Staudinger, Ber. 46, 3538 (1913). Während der Anfertigung der Arbeit wurde das Benzil auch von S. S. Jenkins beschrieben. Journ. Amer. Soc. 53, 3115 (1931).

2,5-Diphenyl-3-(4'-chlorphenyl)-4-(4'-dimethylamino-phenyl)-cyclopentadienon (Formel 12)

Man erhitzt eine Lösung von 1,4 g Dimethylamino-chlorbenzil und 1,1 g Dibenzylketon in Alkohol unter Zusatz von einigen Tropfen einer gesättigten Natriummethylatlösung eine Viertelstunde lang zum Sieden. Nach dem Abkühlen hat sich eine dunkle Masse abgeschieden. Ausbeute 1,35 g.

Durch Umkrystallisieren aus Eisessig gewinnt man den Körper in schönen derben Platten oder langen schwarzen Nadeln. Schmp. 227—228°.

Die Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure ist blau.

0,1924 g Subst.: 5,10 ccm N (20°, 757 mm).

$C_{21}H_{14}NOCl$ (Mol.-Gew. 461) Ber. N 3,03 Gef. N 3,08

2,5-Diphenyl-3,4-di-(4-brom-phenyl)-cyclopentadienon (Formel 13) [W. Schommer]

Das Kondensationsprodukt von 4,4'-Dibrombenzil mit Dibenzylketon wird leicht in schönen derben schwarzroten Kry- stallen vom Schmp. 244—245° erhalten. Ausbeute fast quanti- tativ.

0,1274 g Subst.: 0,2991 g CO_2 , 0,0399 g H_2O .

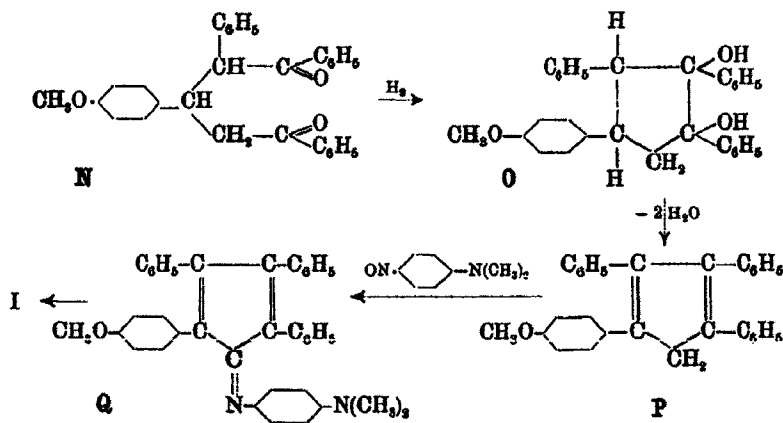
$C_{20}H_{18}OBr_2$	Ber. C 64,2	H 3,3
	Gef. „ 64,0	„ 3,5

Darstellung eines in der Dibenzylketonkomponente methoxylierten Tetraphenylcyclopentadienons (u. f. K. Plum)

Während die in dem Benzilrest durch Auxochrome substituerten tieffarbigen Fünfringketone am bequemsten nach dem neuen Verfahren hergestellt wurden, bediente man sich zur Bereitung der folgenden Derivate des Verfahrens von Ziegler und Schnell¹⁾.

Es durchläuft zur Herstellung des 2-(p-Anisyl)-3,4,5-triphenylcyclopentadienons (I) folgende Stufen (siehe nächste Seite).

¹⁾ Ann. Chem. 445, 266 (1925).



**1,2,5-Triphenyl-3-(p-anisyl)-1,5-dioxo-pentan
(Formel N)**

25 g Anisalacetophenon und 20 g Desoxybenzoin werden in methylalkoholischer Lösung mit 10 ccm einer konz. Natrium-methylatlösung versetzt. Das aus der rotgelben Lösung ölige aber bald erstarrende Kondensationsprodukt bedarf einer gründlichen Reinigung aus Benzol-Ligroin und Alkohol, bis der Schmelzpunkt von 120—135° des 35—40 g betragenden Rohproduktes auf 155° gestiegen ist und die farblosen Krystalle sich in konz. Schwefelsäure fast farblos lösen.

0,03617 g Subst.: 0,11014 g CO₂, 0,01933 g H₂O ¹⁾.

C ₃₀ H ₂₆ O ₃	Ber. C 82,9	H 6,0
	Gef. „ 83,0	„ 5,98

Neben diesem bei 154—155° schmelzenden 1,5-Diketon entsteht in etwa 30prozent. Ausbeute noch ein zweiter, farblose Nadeln bildender Körper, der aus den Mutterlaugen gewonnen werden kann und nach Umlösen aus Methanol bei 143—144° schmilzt. Er löst sich in konz. H₂SO₄ fast farblos.

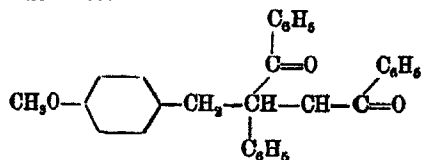
4,731 mg Subst.: 14,350 mm CO₂, 2,560 mg H₂O. — 3,141 mg Subst.: 1,775 mg AgJ.

C ₃₀ H ₂₆ O ₃	Ber. C 82,9	H 6,0	OCH ₃ 7,14
	Gef. „ 82,7	„ 6,05	„ 7,46

¹⁾ Die Analyse verdanken wir Frl. Emmy Graef.

Der Analyse nach handelt es sich somit wahrscheinlich um ein isomeres Diketon. Da das Diketon (N) zwei asymmetrische C-Atome hat, konnte man an ein zweites Racemat denken, doch unterscheidet sich der Körper (Schmp. 144°) von dem andern (Schmp. 155°) in charakteristischer Weise dadurch, daß er nicht zum ringgeschlossenen Pinakon (O) reduziert werden kann, was bei letzterem leicht geht (vgl. weiter unten).

Die einfachste Annahme wäre nun ein Kondensationsprodukt folgender Art:



welches ein 1,4-Diketon vorstellen würde. Trotzdem die Substanz mit einem großen Überschuß an Hydroxylamin behandelt wurde, ergab sie nur ein Monoxim. Dieses bildet aus Methanol farblose Krystalle vom Schmp. 218°.

5,020 mg Subst.: 14,715 mg CO₂, 2,730 mg H₂O. — 3,509 mg Subst.: 0,098 ccm N (24,5°, 755 mm).

C ₃₀ H ₃₇ O ₃ N	Ber. C 80,17	H 6,0	N 3,12
	Gef. „ 79,95	„ 6,1	„ 3,2

In Betracht kämen für den Körper (144°) ferner noch ringgeschlossene Formeln, sie seien jedoch nicht weiter diskutiert, da die weitere Untersuchung der Substanz zurückgestellt werden mußte.

2,3,4-Triphenyl-5-(p-anisyl)-4,5-dioxy-cyclopentan (Formel O)

Dieses Pinakon wurde aus dem 1,5-Diketon (Formel N) durch Reduktion mit Zinkstaub in heißem Eisessig erhalten. Die Ausbeute ist, sofern man von reinem Diketon (Schmp. 155°) ausgeht, nahezu quantitativ. Wiederholtes Umlösen aus Benzol-Ligroin ergab farblose Krystalle vom Schmp. 126—127°, deren Lösung in konz. Schwefelsäure rotorange ist (vgl. den folgenden Methylenkörper)

0,0985 g Subst.: 0,2983 g CO₂, 0,0567 g H₂O.

C ₃₀ H ₂₈ O ₂	Ber. C 82,6	H 6,4
	Gef. „ 82,59	„ 6,44

2-(p-Anisyl)-3,4,5-triphenyl-cyclopentadien (Formel P)

Das voranstehende Pinakon wurde in methylalkoholischer Lösung unter Einleitung von trockenem Chlorwasserstoff auf dem Wasserbad erhitzt. Hierbei schied sich das Cyclopentadien als gelblicher fester Körper ab, den man aus Benzol-Petroläther in hellgelben Krystallnadeln vom Schmp. 125—126° (gelbe Schmelze) erhalten kann. Die Lösung Rotorange in konz. Schwefelsäure nimmt nach einiger Zeit eine rote Fluorescenz an.

0,03068 g Subst.: 0,10103 g CO₂, 0,01641 g H₂O.

C ₂₆ H ₂₄ O	Ber. C 90,0	H 6,0
	Gef. „ 89,8	„ 6,0

Dimethylaminoanil des 2-(p-Anisyl)-3,4,5-triphenyl-cyclopentadienons (Formel Q)

Voranstehend beschriebenes Methylen wurde in Pyridin-Alkohollösung mit p-Nitrosodimethylanilin durch einige Tropfen Piperidin kondensiert. Nach 12 Stunden wurde in Wasser gegossen, das ausgeschiedene tiefbraune Anil mit Methylalkohol ausgekocht und mehrmals aus Benzol-Petroläther umkrystallisiert. Die braun-violetten Nadeln schmelzen bei 204—205° und lösen sich in konz. Schwefelsäure mit grüner, bald verlassender Farbe.

0,03545 g Subst.: 1,62 ccm N (20°, 767 mm).

C ₂₈ H ₂₈ N ₂ O	Ber. N 5,26	Gef. N 5,37
--	-------------	-------------

2-(p-Anisyl)-3,4,5-triphenyl-cyclopentadienon (Formel I)

Obiges Anil wurde in Methanol aufgenommen und auf dem Wasserbad mit rauchender Salzsäure versetzt. Die Verseifung erfolgt sofort unter Wärmeentwicklung. Das alsbald auskrystallisierende Keton wurde aus Benzol-Petroläther in schwarz-violetten bei 189—190° schmelzenden Krystallen erhalten, die sich in Benzol rot-violett, in konz. Schwefelsäure grünstichig blau lösen.

0,0976 g Subst.: 0,3102 g CO₂, 0,0474 g H₂O.

C ₃₀ H ₂₂ O ₂	Ber. C 86,94	H 5,8
	Gef. „ 86,68	„ 5,4

Mitteilung aus dem Institut für organische Chemie der Technischen
Hochschule Darmstadt

Über die Harzbestandteile des Ammoniakums

(I. Mitteilung)

Von K. Kunz, H. Weidle und K. Fischer

(Eingegangen am 2. Oktober 1934)

Nach einer mehr vorbereitenden Untersuchung von Tschirch und Luz¹⁾ über die Harzbestandteile des Ammoniakums, deren wesentliche Ergebnisse noch nicht bestätigt werden konnten, wurde zum ersten Male von Casparis und Michel²⁾ aus dem alkalilöslichen Anteil des Harzes ein krystallisierter Körper, und zwar zunächst in Form einer Acetylverbindung, gewonnen. Der daraus durch Verseifung erhaltene krystallisierte Körper wurde Ammoresinol genannt und durch eine ebenfalls krystallisierte Benzoylverbindung weiter charakterisiert. Auf Grund von Analysen und Molekulargewichtsbestimmungen kamen Casparis und Michel zu dem Schluß, daß das Ammoresinol die Zusammensetzung $C_{18}H_{24}O_3$, die Acetylverbindung $C_{20}H_{28}O_4$ und die Benzoylverbindung $C_{26}H_{32}O_4$ hat. Das Ammoresinol sollte eine phenolische Hydroxylgruppe, die Acetyl- und die Benzoylverbindung dementsprechend einen Acylrest enthalten. Aus Methoxylbestimmungen wurde geschlossen, daß die beiden restlichen Sauerstoffatome in Form von Methoxylgruppen vorliegen. Auf Grund der Ergebnisse der katalytischen Hydrierung wurden zwei ungesättigte Kohlenstoffdoppelbindungen im Molekül angenommen. Bei der Oxydation mit Salpetersäure wurde Styphninsäure, mit Wasserstoffsperoxyd in Eisessig

¹⁾ Arch. d. Pharm. 1895, 540.

²⁾ Schweizer Apotheker-Ztg. 1924, Sonderbeilage, 33; Pharm. Acta Helvetiae III, 25 u. 41 (1928).

γ -Resorcylsäure gefunden. Eine bei der Alkalischemelze in geringer Menge auftretende Säure konnte β -Resorcylsäure sein, ihre Bildung blieb jedoch so unsicher, daß sie bei der Diskussion einer Konstitutionsformel des Ammoresinols unberücksichtigt blieb. Bei der Zinkstaubdestillation wurden Kohlenwasserstoffe etwa von der Formel $C_{16}H_{24}$ erhalten. Weitere Abbauprobe führten zu keinem Ergebnis. In Ausdeutung ihrer Befunde schlugen Casparis und Michel als Arbeitshypothese eine Formel vor, nach der das Ammoresinol ein Derivat des Diphenyläthans darstellt, dessen einer Kern partiell hydriert ist. Die Sauerstoffatome sind auf beide Kerne verteilt.

Es ist das Verdienst von Casparis und Michel, aus dem phenolischen Anteil des Ammoniakums einen kristallisierten Bestandteil isoliert und damit die weitere Untersuchung auf eine sichere Grundlage gestellt zu haben; ferner wurden die ersten Abbauprodukte erhalten. In diesen Punkten stimmen unsere Befunde mit denen der genannten Autoren überein. Dagegen können wir ihre Vorstellungen über die Zusammensetzung des Ammoresinols und seiner Derivate nicht bestätigen.

Die Aufarbeitung des Harzes erfolgte unter etwas milderer Bedingungen und wurde vereinfacht. Das Harz wurde mit Äther erschöpfend extrahiert, der unlösliche Anteil, im wesentlichen die Gummisubstanz, betrug 31%. Der Ätherauszug wurde zuerst mit Sodalösung, dann mit Natronlauge extrahiert. Für die Gewinnung des Acetylammoresinols wurde der Sodauszug (35%) verwendet. Der NaOH-Auszug (10%) und der im Äther zurückbleibende Neutralkörper (22%) sollen noch untersucht werden. Für die Acetylierung wurde das Produkt des Sodauszugs nicht mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat gekocht, sondern nur mit Essigsäureanhydrid stehen gelassen. Die Aufarbeitung gestaltet sich unter diesen Bedingungen sehr viel einfacher, besonders bei dem normalen Ammoniakum des Handels. Das Acetylierungsprodukt kristallisiert direkt aus, die Ausbeute entspricht den Angaben von Casparis. Die Beimengungen, die fast $\frac{2}{3}$ des gesamten Acetylierungsproduktes ausmachen und noch nicht definiert sind, lassen sich nach diesem Verfahren leicht abtrennen, während sie nach der früheren Acetylierungsmethode als in ihren Löslichkeitsverhält-

nissen vom Acetylammoresinol nicht sehr unterschiedene Schmierer anfallen und seine Reinigung sehr erschweren. Aus der erhaltenen Acetylverbindung wurde nach Casparis und Michel das Ammoresinol und die Benzoylverbindung gewonnen.

Als Grundlage für die Ermittlung der Zusammensetzung der Verbindungen diente die Untersuchung des Acetylderivates. Die Analysen stimmen am besten auf die Formel $C_{28}H_{34}O_6$, die Zusammensetzung $C_{29}H_{36}O_6$ ist jedoch noch nicht mit unbedingter Sicherheit auszuschließen. Das Molekulargewicht wurde nicht nur auf physikalischem Wege bestimmt, sondern auch aus dem Acetylgehalt und aus dem Chlorgehalt einer zu diesem Zweck hergestellten Chlorbenzoylverbindung berechnet. Die Acetylverbindung enthält zwei Acetylene, das Ammoresinol $C_{24}H_{30}O_4$, demnach zwei acylierbare Hydroxyle, die Benzoylverbindung ist ein Dibenzoylammoresinol, $C_{38}H_{38}O_6$. Diese Auffassung wird weiter bewiesen durch die Darstellung einer alkalilöslichen Mono-acetylverbindung, und zwar durch partielle Verseifung des Diacetylammoresinols. Von den beiden Acetylenen der Diacetylverbindung wird die eine in methanolischer Lösung durch Soda außerordentlich leicht abgespalten, während der Ersatz der zweiten unter diesen Bedingungen sehr langsam erfolgt. Die Zwischenstufe der Verseifung ist durch eine augenblicklich auftretende Fluorescenz gekennzeichnet, die erst bei sehr langem Stehen allmählich verschwindet.

Die bei der katalytischen Hydrierung des Diacetylammoresinols verbrauchte Wasserstoffmenge stimmt ihrem absoluten Werte nach mit den Angaben von Casparis und Michel überein, infolge des höheren Molekulargewichtes der Verbindung zeigt sie jedoch das Vorhandensein von drei reaktionsfähigen Doppelbindungen an. Damit in Übereinstimmung stehen auch die Ergebnisse der Bromaddition. Das Ammoresinol und seine Derivate sind nicht, wie Casparis und Michel angeben, gegen Brom gesättigt, sondern stark ungesättigt. Die Diacetyl- und Dibenzoylverbindung reagieren sehr rasch mit 10 Atomen Brom. Das Auftreten von 2 Mol. Bromwasserstoff zeigt an, daß neben einer Addition von 6 Atomen Brom noch eine Substitution durch 2 Atome Brom stattgefunden hat.

Die Angabe von Casparis und Michel über das Vorhandensein von zwei Methoxylen im Diacetyl-ammoresinol können wir nicht bestätigen, die Verbindung enthält überhaupt kein Methoxyl.

Das Auftreten von γ -Resorcylsäure bei der Oxydation des Diacetylammoresinols wurde bestätigt. Die bei der Alkalischnmelze gebildete Säure wurde mit β -Resorcylsäure identifiziert. Weitere Abbauprobungen sind im Gange. Als besonders günstig hat sich der Ozonabbau des Diacetyl-ammoresinols erwiesen. Unter den erhaltenen Produkten ist besonders wichtig ein Aldehyd, der etwa die Zusammensetzung $C_{14}H_{12}O_7$ besitzt und alle Sauerstoffatome des Ausgangskörpers enthält. Die Verbindung liefert auch beim weiteren Abbau die beiden Resorcylsäuren.

Experimenteller Teil

Diacetyl-ammoresinol

50 g der pulverisierten Droge wurden mit 2×400 ccm Äther einige Stunden auf der Maschine geschüttelt. Nach Abfiltrieren vom ungelösten Rückstand wurden die vereinigten Ätherlösungen viermal mit je 200 ccm einer 5prozent. Soda-lösung ausgezogen. Aus den Lösungen wurde sofort mit Salzsäure eine gelbe, zähe Schmiere ausgefällt, die sich im Vakuum zu einer spröden, lockeren Masse aufbläht. Der gepulverte Körper (17 g) wurde in der doppelten Menge Essigsäureanhydrid gelöst. Nach 1-tägigem Stehen hatte sich die Hauptmenge des gebildeten Diacetyl-ammoresinols in krystallisierter Form abgeschieden (5,7 g). Die Mutterlauge wurde in Wasser gegossen, die zunächst schmierige Abscheidung wurde nach längerem Auswaschen fest. Beim Anreiben mit wenig kaltem Methylalkohol bleibt Diacetyl-ammoresinol in krystallisierter Form zurück, während die Beimengungen leicht in Lösung gehen. Auf diese Weise wurden weitere 1,1 g der Verbindung gewonnen. Die vereinigten Produkte lieferten nach einmaligem Umkrystallisieren aus Methylalkohol glänzende, weiße Prismen vom Schmp. 102° . Ausbeute 6,6 g.

3,713, 3,955 mg Subst.: 9,84, 10,50 mg CO_2 , 2,45, 2,575 mg H_2O .

$C_{22}H_{34}O_6$	Ber. C 72,07	H 7,95
	Gef. „ 72,28, 72,40	„ 7,98, 7,29

Acetylbestimmung: 7,723, 8,540 mg Subst. verbrauchten 3,28, 3,64 ccm n/100-NaOH.

Ber. CH_3CO 18,44 Gef. CH_3CO 18,27, 18,34

Mol.-Gew.-Bestimmung: nach Rast 425, nach Beckmann 485, umgerechnet aus dem Chlorgehalt der Dichlorbenzoylverbindung: 480. Ber. 466.

Monoacetyl-ammoresinol

0,3 g Diacetyl-ammoresinol wurden in 20 ccm Methylalkohol gelöst und darauf unter Schütteln 25 Tropfen einer 2 n-Sodalösung zugegeben. Es tritt sofort eine violettblaue Fluoreszenz auf. Nach einigen Minuten, wenn der beim Eingießen einer Probe in Wasser auftretende Niederschlag sich in verdünnter Natronlauge vollständig löst, wird die Lösung langsam mit der doppelten Menge Wasser verdünnt. Das Monoacetyl-ammoresinol scheidet sich infolge Hydrolyse des Alkalisalzes rasch in Form feiner, flimmernder Nadelchen aus. Der Körper ist nach einmaligem Umkrystallisieren aus verdünntem Methylalkohol rein. Schmp. 129—130°. Ausbeute 0,21 g. Die Verbindung ist im Gegensatz zum Diacetyl-ammoresinol in verd. NaOH löslich; die Lösungen der Alkalisalze, nicht aber die der freien Verbindung in organischen Lösungsmitteln, fluorescieren.

4,696 mg Subst.: 12,690 mg CO_2 , 3,220 mg H_2O .

$\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_6$	Ber. C 73,54	H 7,60
	Gef. „ 73,70	„ 7,67

Acetylbestimmung: 3,068 mg Subst. verbrauchten 1,96 ccm n/100-NaOH.

Ber. CH_3CO 10,14 Gef. CH_3CO 10,45

Ammoiresinol

3 g Diacetyl-ammoresinol wurden in 40 ccm 6 prozent. alkoholischer Kalilauge gelöst und 3 Minuten auf 60° erwärmt. Die zunächst auftretende Fluoreszenz ist dann verschwunden und eine Probe bleibt beim Eingießen in viel Wasser klar. Die Lösung wird darauf in überschüssige 1-prozent. Salzsäure eingegossen und über Nacht stehen gelassen. Das zunächst milchig ausgeschiedene Reaktionsprodukt wird dabei fest. Die filtrierte Masse wird im Vakuumexsiccator getrocknet und dann mit Petroläther angerieben, wobei sie zu einem lockeren Pulver zerfällt, das fast rein ist. Durch vorsichtiges Umkrystallisieren

aus warmem Benzol wird die Verbindung in farblosen, dünnen, sechseckigen Blättchen vom Schmp. 109° erhalten. Ausbeute 2 g.

4,465 mg Subst.: 12,355 mg CO₂, 3,155 mg H₂O.

C ₂₁ H ₃₀ O ₄	Ber. C 75,35	H 7,91
	Gef. „ 75,47	„ 7,91

Dibenzoyl-ammoresinol

1 g Ammoresinol wurden nach dem Lösen in überschüssiger 5-prozent. Natronlauge mit Benzoylchlorid geschüttelt. Farblose Nadeln aus Petroläther, Schmp. 75°; Ausbeute 1,15 g.

Das Dibenzoyl-ammoresinol läßt sich auch direkt aus dem beim Fällen des Sodauszugs der Droge erhaltenen Rohharz gewinnen. Das Produkt wird zu diesem Zweck in Natronlauge gelöst, benzoyliert und die erhaltene harzige Masse mit Petroläther ausgekocht, wobei die Schmierer zurückbleiben.

4,729, 4,682 mg Subst.: 13,390, 13,240 mg CO₂, 2,800, 2,700 mg H₂O.

C ₂₈ H ₃₈ O ₆	C 77,25	H 6,49
	„ 77,24, 77,16	„ 6,63, 6,46

Mol.-Gew. nach Rast: 517. Ber. 590

Das Di-(p-chlorbenzoyl)-ammoresinol wurde in entsprechender Weise mit p-Chlorbenzoylchlorid gewonnen. Aus Methylalkohol farblose Prismen vom Schmp. 93,5°.

Chlorgehalt: C₂₈H₃₆O₆Cl₂ Ber. Cl 10,76 Gef. Cl 10,54

Hexahydro-diacetyl-ammoresinol

Die katalytische Hydrierung wurde in Eisessig bei 30° mit Platinoxid und mit Palladium auf Bariumsulfat durchgeführt.

0,454 g Diacetyl-ammoresinol verbrauchten mit 90 mg Pt 69,15 ccm H₂ (0°, 760 mm). — 2,330 g Diacetyl-ammoresinol verbrauchten mit 30 mg Pd 350 ccm H₂ (0°, 760 mm).

Ber. H₂ 65,6 und 336 ccm

Die hydrierte Verbindung wurde mit Wasser gefällt und nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol in weißen Nadeln vom Schmp. 64° erhalten.

4,891 mg Subst.: 12,760 mg CO₂, 3,690 mg H₂O.

C ₂₈ H ₄₀ O ₆	Ber. C 71,14	H 8,54
	Gef. „ 71,15	„ 8,44

28*

Bromierung von Diacetyl- und Dibenzoyl-ammoresinol

Die Substanzen wurden in Eisessig gelöst und mit einer $n/5$ -Bromlösung in Eisessig austitriert (Tüpfelprobe mit Jodkalistärkepapier). Darauf wurde das Bromierungsprodukt mit Wasser ausgefällt und im Filtrat der entstandene Bromwasserstoff als AgBr bestimmt.

0,4263 g Diacetyl-ammoresinol verbrauchten 0,7275 g Brom = 8,98 Atome Br, als HBr wurden gefunden 0,1430 g Brom = 1,96 Atome Br, also wurden addiert 6,06 Atome Br.

1,0947 g Dibenzoyl-ammoresinol verbrauchten 1,531 g Brom = 10,33 Atome Br, als HBr wurden gefunden 0,3231 g Brom = 2,18 Atome Br, also wurden addiert 5,97 Atome Br.

Abbau von

Diacetyl-ammoresinol zu γ - und β -Resorcylsäure

γ -Resorcylsäure. 1 g Diacetyl-ammoresinol wurden nach Casparis und Michel mit Wasserstoffsuperoxyd in Eisessig oxydiert. Es wurden 15 mg reine γ -Resorcylsäure vom Schmp. 150° erhalten.

β -Resorcylsäure. In eine Schmelze von je 20 g NaOH und KOH wurde bei 150° 1 g Diacetyl-ammoresinol eingetragen, dann unter dauerndem Rühren langsam auf 210° erhitzt und 35 Minuten auf dieser Temperatur belassen. Die Schmelze wurde in Wasser gelöst, angesäuert und ausgeäthert. Die Ätherlösung wurde mit Bicarbonatlösung ausgezogen, angesäuert und wieder in Äther übergeführt. Der beim Verdampfen des Äthers verbleibende braune, teilweise krystallisierte Rückstand wurde mit Wasser ausgekocht und die beim Erkalten ausfallenden Nadeln nochmals aus Wasser umkrystallisiert. Ausbeute 11,5 mg. Schmp. 202—204°. Mischschmelzpunkt mit synthetischem Material unverändert.

Zur weiteren Charakterisierung wurden 9,5 mg der erhaltenen Säure mit Dimethylsulfat in alkalischer Lösung methyliert. Der Ester wurde ausgeäthert, mit alkoholischem Kali verseift und die isolierte Dimethoxy- β -Resorcylsäure aus Benzin und dann aus Wasser umkrystallisiert. Schmp. 106°. Schmelzpunkt von synthetischem Material 108°. Mischschmelzpunkt 106—107°.

Wir danken auch an dieser Stelle für die Gewährung eines I.G.-Stipendiums an Herrn Dr. Weidle und für die Bereitstellung von Mitteln durch die Vereinigung von Freunden der Technischen Hochschule Darmstadt.

