

# Umsetzungen von Lactonen

## (II. Mitteilung<sup>1</sup>)

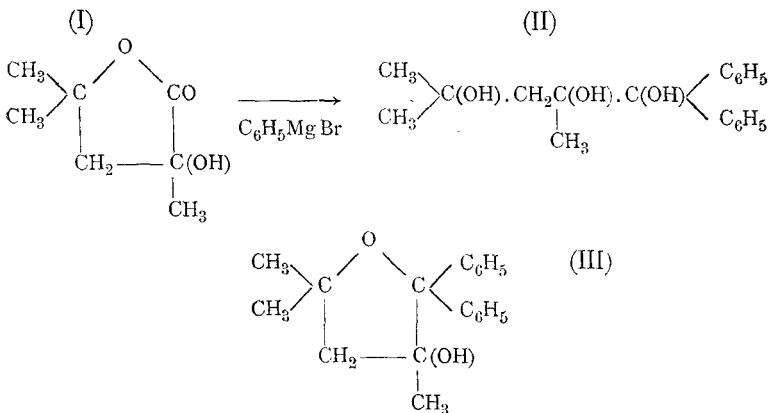
Von

Moritz Kohn und Alfons Ostersetzer

Aus dem Chemischen Laboratorium der Wiener Handelsakademie

(Vorgelegt in der Sitzung am 28. Oktober 1915)

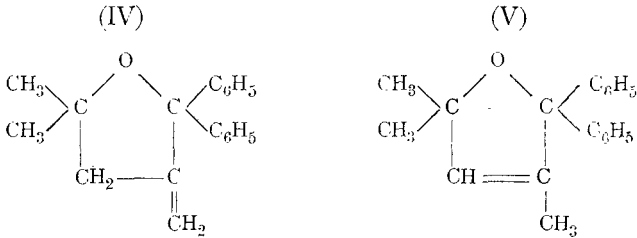
Aus den Produkten der Einwirkung des Phenylmagnesiumbromids auf das Lacton der 2, 4-Dimethylpentan-2, 4-diol-1-Säure (I) war, wie der eine von uns vor längerer Zeit mitteilen konnte, ein Körper  $C_{19}H_{22}O_2$ <sup>2</sup> isoliert worden, für den die Struktur eines tertiären Alkohols der Tetrahydrofuranreihe (III) in Betracht gezogen wurde. Die Entstehung dieses Körpers wurde durch Anhydrierung des bei der Grignard'schen Reaktion primär entstehenden Triols (II) erklärt:



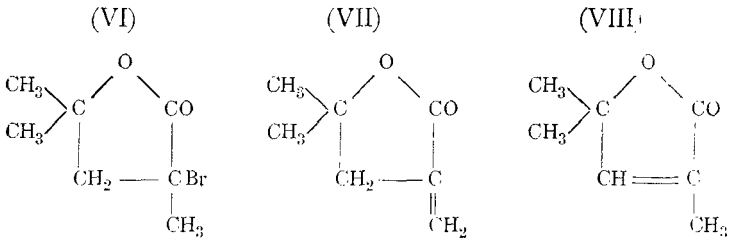
<sup>1</sup> I. Mitteilung: M. Kohn, Monatshefte für Chemie, 1913, p. 1729 u. f.

<sup>2</sup> M. Kohn, Monatshefte für Chemie, 1913, p. 1733 und 1735.

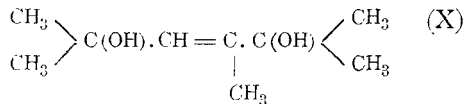
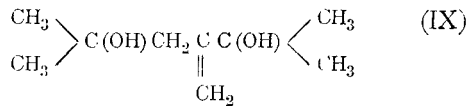
Mit dieser Auffassung steht das Verhalten der Substanz in vollem Einklang. Sie reagiert nicht mit Hydroxylamin und nicht mit Phenylmagnesiumbromid; hingegen spaltet sie leicht Wasser ab unter Bildung der ungesättigten Verbindung  $C_{19}H_{20}O$ , der wir auf Grund ihrer Bildungsweise die Konstitution (IV) oder (V) zuschreiben müssen.



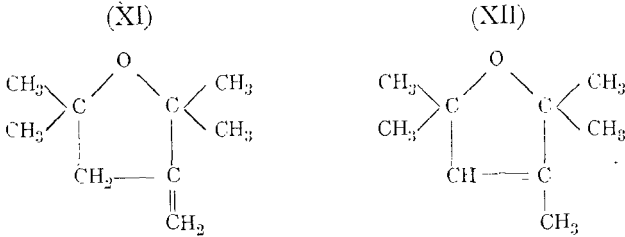
Das Oxy lacton (I) läßt sich glatt in sein Acetat überführen. Durch Erhitzen mit Bromwasserstoffsäure erhält man aus dem Oxy lacton nicht das erwartete Brom lacton (VI), sondern in guter Ausbeute ein ungesättigtes Lacton  $C_7H_{10}O_2$  (VII) oder (VIII).



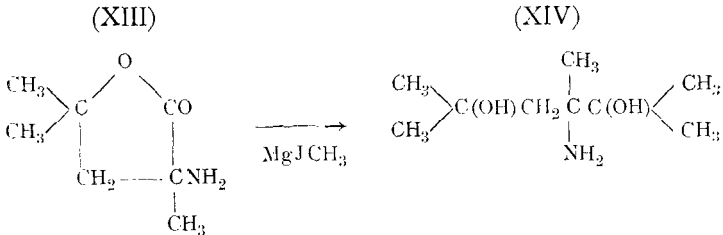
Bei der Einwirkung des Magnesiummethyljodids auf dieses ungesättigte Lacton war die Entstehung des ungesättigten Diols (IX) oder (X) zu erwarten.



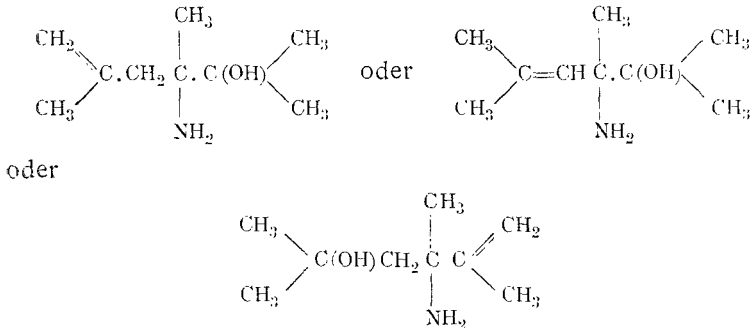
Wir haben das Diol bisher nicht in reiner Form isoliert, sondern das Rohprodukt durch Anhydrierung mittels Schwefelsäure in sein Oxyd, ein ungesättigtes Tetrahydrofuranderivat (XI) oder (XII) umgewandelt:



Es ist uns ferner gelungen, das durch Einwirkung des Magnesiummethyljodids auf das Lacton der 2-Amino-2, 4-Dimethylpentan-4-ol-1-Säure (XIII) entstehende, bereits früher beschriebene 4-Amino-2, 4, 5-Trimethyl-2, 5-Hexandiol<sup>1</sup> (XIV)

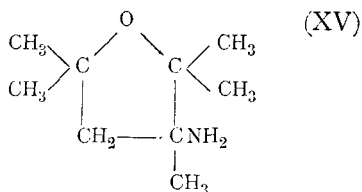


durch Anhydrierung in die Base C<sub>9</sub>H<sub>19</sub>ON überzuführen. Gegen die Annahme der Struktur eines ungesättigten Aminodiols



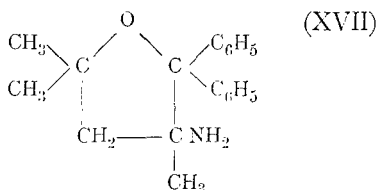
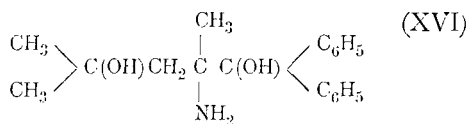
<sup>1</sup> M. Kohn, Monatshefte für Chemie, 1913, p. 1737.

für diese Base spricht vor allem ihr verhältnismäßig niedriger Siedepunkt. Deshalb sowie aus Analogiegründen müssen wir sie als das Aminotetrahydrofuranderivat (XV)



(Aminopentamethyltetramethylenoxyd) auffassen. Mit Phenylsenföl entsteht in glatter Reaktion der Phenylthioharnstoff, mit Benzylchlorid das Benzylderivat, welches bei der Einwirkung von salpetriger Säure das Nitrosamin liefert.

In der ersten Abhandlung hatte der eine von uns bereits berichtet, daß das Rohprodukt der Einwirkung von Magnesiumphenylbromid auf das Lacton der 2-Amino-2, 4-Dimethylpentan-4-ol-1-Säure (XIII), das 5, 5-Diphenyl-2, 4-Dimethylpentan-4-Amino-2, 5-diol (XVI) durch Anhydrierung mittels Schwefelsäure in die Base  $\text{C}_{19}\text{H}_{23}\text{ON}$  übergeht.<sup>1</sup> Dieselbe entfärbt Permanganat in kalter schwefelsaurer Lösung nur langsam, ist mithin eine gesättigte Verbindung. Wir können ihr daher gleichfalls nur die zyklische Struktur eines Aminotetrahydrofuranderivates (XVII) (d. i. des Trimethyl-diphenylamino-tetramethylenoxyds) zuschreiben.



Auch hier läßt sich durch Einwirkung von Phenylsenföl der Thioharnstoff erhalten.

<sup>1</sup> M. Kohn, Monatshefte für Chemie, 1913, p. 1738.

### Einwirkung von Magnesiumphenylbromid auf das Lacton der 2, 4-Dimethylpentan-2, 4-diol-1-Säure.

Daß bei den früheren Versuchen über die Einwirkung des Magnesiumphenylbromids auf das Oxylacton sofort der Körper  $C_{19}H_{22}O_2$  erhalten wurde, ist wohl so zu erklären, daß die Umsetzung mit dem Magnesiumphenylbromid rasch und in ziemlich konzentrierter Lösung und die Zerlegung der bei der Reaktion gebildeten Magnesiumdoppelverbindung ohne besondere Vorsicht durchgeführt wurde. Arbeitet man hingegen in mäßig verdünnter Lösung und zerlegt die ausgeschiedene Magnesiumdoppelverbindung unter Kühlung mit verdünnter Essigsäure, so erhält man nach dem Verjagen des Äthers ein dickes Öl, welches bei der Destillation im Vakuum zunächst einen hauptsächlich aus Diphenyl bestehenden Vorlauf liefert. Sodann geht die Hauptfraktion unter einem Druck von 14 mm zwischen 230 und 240° als dicke, ganz schwach gelb gefärbte, beim Erkalten glasig erstarrende Flüssigkeit über. Beim Redestillieren wurde unter einem Druck von 12 mm der Siedepunkt zu 232 bis 238° gefunden. Nach den Analysen ist diese Substanz das allerdings noch nicht völlig reine 5, 5-Diphenyl-2, 4-Dimethyl-Pentan-2, 4, 5-Triol. Denn es wurde gefunden  $C = 76.93\%$ ,  $H = 7.72\%$ , während sich für  $C_{19}H_{24}O_3$   $C = 75.93\%$ ,  $H = 8.0\%$  berechnet.

### Darstellung und Eigenschaften des Körpers $C_{19}H_{22}O_3$ (III).

Erhitzt man das im Vakuum destillierte Triol mit der mehrfachen Menge 45prozentiger Schwefelsäure zum Sieden, bis mäßige Verfärbung eintritt, und gießt sodann das abgekühlte Gemisch in Wasser ein, so scheidet sich das Anhydrid  $C_{19}H_{22}O_2$  in klebrigen, allmählich krystallinisch erhärtenden Klumpen aus. Dieselben werden abgesaugt, gründlich mit Wasser nachgewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

Zur Reinigung wird die Substanz in siedendem Ligroin, welches mit einer kleinen Menge pulveriger Pottasche versetzt ist, um einen eventuell noch vorhandenen Rest von Schwefelsäure zu binden, gelöst. Beim Erkalten der heiß filtrierten

Lösung schießt der Körper in Nadelchen an, die meist drusenartig vereinigt sind. Schmelzpunkt 114 bis 115° (frühere Angabe<sup>1</sup> 113°).

Übrigens ist es zum Zwecke der Darstellung des Anhydrids  $C_{19}H_{22}O_2$  durchaus nicht nötig, ein im Vakuum destilliertes Triol zu verwenden. Nach der Zersetzung der Magnesiumdoppelverbindungen mit verdünnter Essigsäure wird die ätherische Schichte abgehoben, zunächst mit Wasser, dann mit Pottaschelösung gewaschen und durch Abdestillieren vom Äther befreit. Der Rückstand wird, um anhaftenden Äther, Benzol, Diphenyl zu entfernen, der Wasserdampfdestillation unterworfen. Das rohe Triol wird hierauf mit 45prozentiger Schwefelsäure in der bereits geschilderten Weise anhydriert.

Der Körper  $C_{19}H_{22}O_2$  läßt sich auch bei gewöhnlichem Druck ohne wesentliche Zersetzung destillieren. Der Siedepunkt wurde bei 742 mm Druck zu 333 bis 335° (unkorr.) gefunden. Das Destillat ist wohl gelb gefärbt, erstarrt jedoch beim Erkalten vollständig.

#### Einwirkung von Hydroxylamin auf den Körper $C_{19}H_{22}O_2$ .

1 Mol.  $C_{19}H_{22}O_2$  wurde unter Zusatz von  $1\frac{1}{2}$  Mol. Hydroxylaminchlorhydrat und einer konzentrierten wässrigen Lösung von  $1\frac{1}{2}$  Mol. Ätznatron sowie einer zur Erzielung einer homogenen Lösung eben ausreichenden Menge Alkohol 3 Stunden unter dem Rückflußkühler im Wasserbade zum Sieden erhitzt. Hierauf wurde die Flüssigkeit mit Wasser versetzt, so lange noch eine Fällung erfolgte. Die zuerst ölig abgeschiedene Substanz erstarrte bald krystallinisch. Sie wurde abgesaugt und getrocknet. Durch Umkrystallisieren aus Ligroin wurden Krystalle vom Schmelzpunkt 114 bis 115° erhalten, Mischschmelzpunkt mit reinem  $C_{19}H_{22}O_2$  gleichfalls 114 bis 115°.

#### Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid auf den Körper $C_{19}H_{22}O_2$ .

1 Mol.  $C_{19}H_{22}O_2$  wurde in Form einer ätherischen Lösung in  $1\frac{1}{2}$  Mol. ätherischer Phenylmagnesiumbromidlösung ein-

<sup>1</sup> M. Kohn, Monatshefte für Chemie, 1913, p. 1735.

fließen gelassen. Die Magnesiumdoppelverbindung wurde unter Kühlung mit verdünnter Essigsäure zerlegt, die ätherische Schichte abgehoben und mit Pottaschelösung gewaschen. Der nach dem Verjagen des Äthers erhaltene Rückstand wurde der Wasserdampfdestillation unterworfen, um Benzol und Diphenyl zu entfernen. Das nicht flüchtige Öl erstarrte beim Erkalten zu einem Krystallkuchen, der nach dem Absaugen und Trocknen aus Ligroin umkrystallisiert wurde. Schmelzpunkt 114 bis 115°.

### Überführung des Körpers $C_{19}H_{22}O_2$ in den Körper $C_{19}H_{20}O$ (IV) oder (V).

Schon sehr geringe Mengen von Schwefelsäure sind zur Überführung des Körpers  $C_{19}H_{22}O_2$  in den Körper  $C_{19}H_{20}O$  ausreichend. Es empfiehlt sich, die Wasserabspaltung in der folgenden Weise vorzunehmen: Mehrere Gramme der bei 114° schmelzenden Substanz werden mit 2 Tropfen 45prozentiger Schwefelsäure in einem Fraktionierkölbchen zusammengebracht und sodann der Vakuumdestillation unterworfen. Die Wasserabspaltung vollzieht sich in glatter Weise und unter einem Drucke von 18 *mm* geht fast alles von 194 bis 195° über. Die Analysen ergaben:

- I. 0·1993 *g* Substanz lieferten 0·6321 *g*  $CO_2$  und 0·1331 *g*  $H_2O$ .  
 II. 0·1942 *g* Substanz lieferten 0·6167 *g*  $CO_2$  und 0·1292 *g*  $H_2O$ .

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{19}H_{20}O$
	I	II	
C .....	86·50	86·60	86·30
H .....	7·47	7·44	7·64

Der neue Körper ist eine lichtgelbe, dickliche Flüssigkeit von schwachem aromatischen Geruch, welche Brom lebhaft addiert.

### Acetylderivat des Oxylactons.

25 *g* Oxylacton wurden in überschüssigem Essigsäureanhydrid gelöst, einige Tropfen konzentrierter Schwefelsäure hinzugefügt und über dem Drahtnetz unter Rückfluß bis zur

starken Verfärbung (etwa 3 Viertelstunden) gekocht. Das abgekühlte Gemisch wurde in Wasser eingetragen und die wässrige Lösung abgelassen. Das rohe ölige Acetylderivat wurde mit Pottaschelösung digeriert, um die anhaftende Essigsäure zu entfernen, und mit Äther aufgenommen. Nach dem Verjagen des Äthers destillierte nach einem sehr geringen Vorlauf die Hauptfraktion von 135 bis 136° unter einem Druck von 15 *mm* über.

I. 0·2313 *g* Substanz lieferten bei der Verbrennung 0·4941 *g* CO<sub>2</sub> und 0·1550 *g* H<sub>2</sub>O.

II. 0·1865 *g* Substanz lieferten 0·3996 *g* CO<sub>2</sub> und 0·1272 *g* H<sub>2</sub>O.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für C <sub>9</sub> H <sub>14</sub> O <sub>4</sub>
	I	II	
C .....	58·26	58·43	58·02
H .....	7·49	7·62	7·59

### Darstellung und Eigenschaften des ungesättigten Lactons C<sub>7</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub> (VII) oder (VIII).

Je 25 *g* Oxylacton werden mit 50 *g* rauchender, bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure im Einschmelzrohr 9 Stunden auf 100 bis 105° erhitzt. Der erkaltete Röhreninhalt wird in das acht- bis neunfache Volum Wasser eingegossen und die geringe Menge des ausgeschiedenen dunklen Öles durch Filtration entfernt. Häufig sieht man nach einiger Zeit aus der wässrigen Lösung bereits weiße Krystalle anschießen. Die Flüssigkeit wird jedoch ohne Rücksicht auf die eventuell daraus auskrystallisierte Substanz mit 50prozentiger Pottaschelösung neutralisiert. Man äthert aus und unterwirft den Rückstand nach dem Verjagen des Äthers der Destillation im Vakuum. Unter einem Drucke von 17 *mm* geht nach einem geringen Vorlauf das Lacton bei 97° über und erstarrt fast augenblicklich in der Vorlage. Unter einem Druck von 10 *mm* wurde der Siedepunkt zu 86° gefunden.

Für die Analyse wurde die Substanz in heißem Ligroin gelöst, aus dem sie beim Erkalten in glasglänzenden, tafelförmigen und prismenförmigen Krystallen herauskommt. Für die Analysen wurde im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.



- I. 0·1895 g Substanz lieferten 0·4638 g CO<sub>2</sub> und 0·1376 g H<sub>2</sub>O.  
 II. 0·2030 g Substanz lieferten 0·4953 g CO<sub>2</sub> und 0·1447 g H<sub>2</sub>O.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	C <sub>7</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>
C .....	66·75	66·54	66·61
H .....	8·12	7·97	8·00

Der Körper schmilzt bei 53 bis 56°. Bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck erfolgt nur geringe Zersetzung. Es geht alles von 200 bis 203° (unkorr.) über und erstarrt nach dem Erkalten vollständig.

Das ungesättigte Lacton C<sub>7</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub> wird nach dem geschilderten Verfahren in sehr befriedigender Ausbeute gewonnen: Aus 50 g verarbeiteten Oxyllactons erhält man 40 g im Vakuum destillierten ungesättigten Lactons.

### Überführung des ungesättigten Lactons C<sub>7</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub> (VII) oder (VIII) in das ungesättigte Oxyd (XI) oder (XII).

1 Mol. C<sub>7</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub> in Form der ätherischen Lösung wurde mit 2½ Molen ätherischer Magnesiummethyljodidlösung umgesetzt. Das Reaktionsgemisch wurde mit konzentrierter Chlorammonlösung zersetzt, die ätherische Schichte abgehoben und die wässrige ausgeäthert. Die vereinigten ätherischen Auszüge hinterließen nach dem Verjagen des Äthers das rohe Diol (IX) oder (X). Da bei einem Versuche, es im Vakuum zu destillieren, Verharzung und Zersetzung bemerkbar geworden war, haben wir auf die Darstellung des ungesättigten Glykols verzichtet und das Rohprodukt direkt anhydriert. Zu diesem Zwecke wurden 30 g rohes Diol (aus 25 g C<sub>7</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>) mit 300 g 25prozentiger Schwefelsäure etwa 10 Minuten unter Rückfluß gekocht, wobei starke Dunkelfärbung eintrat. Sodann wurde am absteigenden Kühler das flüchtige Öl abdestilliert. Eine ziemliche Menge eines harzigen, mit Wasserdampf nicht flüchtigen Rückstandes wurde in dieser Weise abgetrennt. Das Destillat wurde mit Pottasche gesättigt, das Öl abgehoben und nach dem Trocknen über geschmolzenem Chlorcalcium

destilliert. Fast alles ging von 120 bis 130° über. Beim Redestillieren wurde der Siedepunkt 125 bis 128° beobachtet. Die Analysen ergaben:

- I. 0·2334 g Substanz lieferten 0·6587 g CO<sub>2</sub> und 0·2410 g H<sub>2</sub>O.  
 II. 0·1728 g Substanz lieferten 0·4865 g CO<sub>2</sub> und 0·1790 g H<sub>2</sub>O.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	C <sub>9</sub> H <sub>16</sub> O
C .....	76·97	76·78	77·05
H .....	11·55	11·59	11·54

Dieses Oxyd stellt eine leicht bewegliche Flüssigkeit dar, die den charakteristischen intensiv kampherartigen Geruch der 1, 4-Oxyde zeigt und Brom energisch addiert.

#### Pikrat des 4-Amino-2, 4, 5-Trimethylhexan-2, 5-diols (XIV).

Für die Darstellung des 4-Amino-2, 4, 5-Trimethylhexan-2, 5-diols wurde reinstes Aminolacton C<sub>7</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>N vom Siedepunkte 111° bei 12 *mm* Druck verwendet. Das Aminodiol wurde in der in der I. Abhandlung bereits beschriebenen<sup>1</sup> Weise gewonnen. Der Siedepunkt wurde unter einem Druck von 15 *mm* zu 147° bis 148° beobachtet.

Läßt man eine wässrige, mit Pikrinsäure neutralisierte Lösung des Aminodiols im Vakuumexsikkator über Schwefelsäure eindunsten, so bleibt das Pikrat in Form eines dicken Sirups zurück. Derselbe wurde mit Äther-Alkohol in Lösung gebracht. Nach dem Verjagen der Äther-Alkoholmischung begannen sich Kryställchen in der Masse auszuschcheiden, worauf rasch vollständige Erstarrung erfolgte. Das Pikrat ist in Alkohol ungemein leicht löslich. Die Umkrystallisation wurde in der Weise vorgenommen, daß in Benzol, dem eine sehr geringe Menge Alkohol hinzugegeben worden war, in der Siedehitze gelöst wurde. Die beim Erkalten auskrystallisierte Substanz wurde abgesaugt, mit Äther nachgewaschen und vakuumtrocken analysiert.

<sup>1</sup> M. Kohn, Monatshefte für Chemie, 1913, p. 1737 und 1738.

- I. 0·1904 g Substanz lieferten 0·3142 g CO<sub>2</sub> und 0·0994 g H<sub>2</sub>O.  
 II. 0·1862 g Substanz lieferten 0·3079 g CO<sub>2</sub> und 0·0990 g H<sub>2</sub>O.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> O <sub>9</sub> N <sub>3</sub>
	I	II	
C .....	45·00	45·09	44·51
H .....	5·84	5·94	5·99

Der Schmelzpunkt wurde zu 134 bis 137° gefunden.

**Anhydrierung des 4-Amino-2, 4, 5-Trimethylhexan-2, 5-diols zum Aminotetrahydrofuran derivat C<sub>9</sub>H<sub>19</sub>ON (XV) [Aminopentamethyltetramethylenoxyd].**

12 g Aminodiol werden mit 70 g 45prozentiger Schwefelsäure versetzt und das Gemisch 35 Minuten unter Rückfluß in lebhaftem Sieden erhalten. Das abgekühlte Gemisch wird mit 25prozentiger Kalilauge langsam und unter ständiger Kühlung in mäßigem Überschusse versetzt, sodann mit Pottasche gesättigt und ausgeäthert. Nach dem Verjagen des Äthers wird mit festem Kali getrocknet und hierauf fraktioniert. Man scheidet so den Hauptanteil als farblose, ziemlich leicht bewegliche, intensiv aminartig riechende Flüssigkeit vom scharfen Siedepunkt 174 bis 175° (unkorr.) ab. Die Base mischt sich mit Wasser unter Erwärmung. Ihre Zusammensetzung ist sichergestellt durch die Analyse ihres Pikrates. Dasselbe kann bequem in wässriger Lösung dargestellt werden. Es ist in heißem Wasser beträchtlich löslich. Beim Erkalten schießen Krystalle von prismatischem Habitus an. Unter dem Mikroskop sieht man Gebilde, welche die Form zweier aufeinandergelegter Sargdeckel besitzen.

- I. 0·1785 g vakuumtrockene Substanz lieferten 0·3046 g CO<sub>2</sub> und 0·0999 g H<sub>2</sub>O.  
 II. 0·2125 g Substanz lieferten 0·3642 g CO<sub>2</sub> und 0·1077 g H<sub>2</sub>O.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für C <sub>15</sub> H <sub>22</sub> O <sub>5</sub> N <sub>4</sub>
	I	II	
C .....	46·54	46·74	46·58
H .....	5·69	5·66	5·74

Das Pikrat schmilzt bei 192 bis 194°.

### Phenylthioharnstoff der Base $C_9H_{19}ON$ .

Beim Mischen äquimolekularer Mengen der Base und Phenylsenföls tritt starke Erwärmung ein. Das Reaktionsprodukt erstarrt nach einiger Zeit vollständig zu einem weißen, kompakten Kuchen. Die Substanz wurde aus Benzol-Ligroin umkrystallisiert und vakuumtrocken analysiert.

- I. 0·1836 g Substanz lieferten 0·4455 g  $CO_2$  und 0·1321 g  $H_2O$ .  
 II. 0·2043 g Substanz lieferten 0·4938 g  $CO_2$  und 0·1461 g  $H_2O$ .

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{16}H_{24}ON_2S$
	I	II	
C .....	66·18	65·92	65·66
H .....	8·04	7·99	8·29

In Benzol ist der Thioharnstoff sehr leicht löslich. Beim Versetzen der benzolischen Lösung mit Ligroin erfolgt die Ausscheidung büschelig angeordneter Nadelchen. Der Schmelzpunkt ist 134 bis 136°.

### Benzylderivat der Base $C_9H_{19}ON$ .

1 Mol. des Amins wurde mit  $1\frac{1}{3}$  Molen Benzylchlorid im Kölbchen mit Steigrohr im Ölbad 2 Stunden auf 130° erhitzt. Beim Erkalten erstarrt das Reaktionsprodukt größtenteils kristallinisch. Der Kolbeninhalt wurde mit Wasser unter gelindem Erwärmen und Zusatz von Salzsäure bis zur deutlich sauren Reaktion in Lösung gebracht. Unverändertes Benzylchlorid wurde durch Ausschütteln mit Äther entfernt. Dann wurden mit überschüssiger Kalilauge die Basen in Freiheit gesetzt und mit Äther aufgenommen. Nach dem Verjagen des Äthers destillierte unter einem Druck von 10 mm das Benzylderivat zwischen 157 und 161° als farbloses Liquidum von schwachem Geruch über. Das Pikrat wurde in alkoholischer Lösung dargestellt und aus Alkohol umkrystallisiert. Die Analysen des vakuumtrockenen Pikrates ergaben:

- I. 0·1612 g Substanz lieferten bei der Verbrennung 0·3282 g CO<sub>2</sub> und 0·0949 g H<sub>2</sub>O.  
 II. 0·1722 g Substanz lieferten 0·3488 g CO<sub>2</sub> und 0·0932 g H<sub>2</sub>O.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für <u>C<sub>22</sub>H<sub>28</sub>O<sub>8</sub>N<sub>4</sub></u>
	I	II	
C .....	55·52	55·24	55·45
H .....	6·58	6·05	5·93

Das Pikrat der Benzylbase scheidet sich aus der heißen alkoholischen Lösung beim Erkalten als glitzerndes Krystallpulver aus, welches bei 190 bis 192° schmilzt.

### Nitroverbindung des Benzylderivates der Base C<sub>9</sub>H<sub>19</sub>ON.

Die Benzylbase wird in verdünnter Salzsäure gelöst, wobei das schwer lösliche Chlorhydrat auskrystallisiert. Man bringt dasselbe durch Wasserzusatz in Lösung, fügt überschüssige Kaliumnitritlösung hinzu und erwärmt gelinde, bis die ölige Ausscheidung sich nicht mehr vermehrt. Das Gemisch bleibt bis zum nächsten Tage stehen, wobei die emulsionsartig getriebene Flüssigkeit sich klärt, indem das Nitrosamin sich in großen Öltröpfen an der Gefäßwand absetzt. Das Öl wird mit Wasser gewaschen und sodann ins Vakuum über Schwefelsäure gestellt. Nach einiger Zeit erstarrt es zu einem kompakten Krystallkuchen. Derselbe wird in Alkohol gelöst und mit Wasser bis zur Trübung versetzt. Es erfolgt bald krystallinische Ausscheidung. Die Substanz wurde abgesaugt und vakuumtrocken analysiert.

- I. 0·1630 g Substanz lieferten 0·4151 g CO<sub>2</sub> und 0·1287 g H<sub>2</sub>O.  
 II. 0·1387 g Substanz lieferten 0·3522 g CO<sub>2</sub> und 0·1081 g H<sub>2</sub>O.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für <u>C<sub>16</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub></u>
	I	II	
C .....	69·45	69·25	69·48
H .....	8·83	8·71	8·77

Das Nitrosamin krystallisiert in kurzen Säulen. Es schmilzt bei 58 bis 61°.

**Pikrat der Base  $C_{19}H_{23}ON$  (XVII) [Diphenyltrimethylamino-tetramethylenoxyd].**

Das Pikrat dieser Base ist in reinem Wasser sehr schwer löslich, hingegen leicht löslich in Alkohol. Es wurde daher in wässrig-alkoholischer Lösung bereitet. Es kommt beim Erkalten der wässrig-alkoholischen Lösung in Form einer lockeren krystallinischen Ausscheidung heraus. Die Substanz wurde vakuumtrocken analysiert.

- I. 0·1703 g Substanz lieferten 0·3661 g  $CO_2$  und 0·0795 g  $H_2O$ .  
 II. 0·1833 g Substanz lieferten 0·3919 g  $CO_2$  und 0·0831 g  $H_2O$ .

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{25}H_{26}O_8N_4$
	I	II	
C .....	58·63	58·31	58·77
H .....	5·22	5·07	5·14

Dieses Pikrat bildet, wie das mikroskopische Bild zeigt, lange, dünne, prismatische Nadeln vom Schmelzpunkt 183° bis 186°.

**Phenylthioharnstoff der Base  $C_{19}H_{23}ON$ .**

Der Thioharnstoff bildet sich beim mäßigen Erwärmen von 1 Mol. der Base mit 1 Mol. Phenylsenföl. Das krystallinisch erstarrte Rohprodukt wird durch Umkrystallisieren aus Benzol-Ligroin gereinigt.

0·1865 g vakuumtrockene Substanz lieferten 0·5151 g  $CO_2$  und 0·1120 g  $H_2O$ .

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{26}H_{28}ON_2S$
	I	II	
C .....	75·32		74·90
H .....	6·71		6·79

In Benzol ist die Substanz leicht löslich und wird aus der benzolischen Lösung durch Zusatz von Ligroin in körnigen Kryställchen ausgeschieden. Der Schmelzpunkt liegt bei 162° bis 164°.

Die Ausführung dieser Arbeit ist durch eine Subvention aus der Ponti-Widmung der Kaiserlichen Akademie der Wissenschaften ermöglicht worden, wofür wir auch an dieser Stelle unseren ergebensten Dank aussprechen.

---