

sind mindestens in allgemeinerem Umfange nicht nachzuweisen.

Zweifellos werden die Dichteschwankungen durch Änderungen in der Zusammensetzung der Luft verursacht. Daß sie auf wechselnden Staubgehalt zurückzuführen wären, eine zuerst von Guye ausgesprochene Ansicht, erscheint uns ausgeschlossen, weil wir die Luftpuren durch sorgfältiges Filtrieren mit einer 1 m langen Watteschicht vom Staub befreiten. Natürlich liegt es am nächsten, an Schwankungen des Verhältnisses von Stickstoff zu Sauerstoff zu denken. Bekanntlich nimmt man an, daß sich die Zusammensetzung unserer Atmosphäre in größeren Höhen durch immer stärkeres Überwiegen der leichteren Bestandteile völlig ändert, wenn dies auch unmittelbar analytisch bisher noch nicht bewiesen werden konnte. Danach muß der Sauerstoff in den höheren Schichten mehr und mehr zurücktreten. Die obere „Stratosphäre“ soll verhältnismäßig ruhig sein; in der unteren „Troposphäre“ aber erfolgen gelegentlich starke Vertikalbewegungen, Einbrüche von Luft von oben nach unten, durch die der Erdoberfläche wohl sauerstoffärmere Luft zugeführt werden könnte, wie es schon 1875 Loomis vermutete. Eine andere Möglichkeit wäre, daß die nach Jahreszeit und Ort wechselnde Vegetation den Sauerstoffgehalt beeinflußte. Unsere Versuche sprechen nicht dafür. Es hätte sich sonst Abhängigkeit der Dichte von der Richtung des Windes ergeben müssen, der uns die Luft von einer Seite über Berlin, von anderen Seiten über Felder, Gärten und ausgedehnte Kiefernwaldungen her zuführte.

Schwankungen im Sauerstoffgehalt, welche die beobachteten Dichteverschiedenheiten (bis zu 0,13%) erklären könnten, müßten recht groß sein; den 0,13% würde eine Änderung des Sauerstoffgehaltes von nicht weniger als $\frac{3}{4}\%$ (das sind fast 4% des absoluten Sauerstoffgehaltes von 21%) entsprechen. Nun ist es merkwürdig, daß die seit 90 Jahren häufig vorgenommenen genauen Luftanalysen⁶⁾ mit Ausnahme derjenigen von Jolly⁷⁾ (0,48% Schwankung) keine Spur so bedeutender Schwankungen des Sauerstoffgehaltes ergeben haben. Die neueste derartige, mit großer Sorgfalt durchgeführte, $\frac{3}{4}$ Jahre umfassende Untersuchung von Benedict⁸⁾ fand als Schwankungsbereich 0,07% und kam zu dem Schlusse, daß die Luft „ein physikalisches Gemisch mit den Eigenschaften einer Verbindung“ sei.

Wir sind darangegangen, die Luftdichtemessungen mit Sauerstoffbestimmungen zu verbinden. Das Ergebnis ist bisher nur insofern eindeutig, als wir feststellten, daß eine wirklich zuverlässige Analyse große Schwierigkeiten macht. Leider mußten wir aus äußeren Gründen die Arbeit abbrechen. Wir beabsichtigen aber, auf die in vielfacher Hinsicht wichtigen Untersuchungen möglichst bald zurückzukommen. Bis dahin sollen auch weitere Erörterungen über diese noch wenig geklärten Fragen verschoben werden.

Eines ist jedenfalls sicher: Die atmosphärische Luft eignet sich nicht als Vergleichs- und Bezugsgas für Messungen, bei denen es auf Genauigkeit ankommt.

[A. 258.]

⁶⁾ Saussure (1836); Bunsen (1846); Regnault (1848); Smith (1869); Leeds (1876); Jolly (1879); Morley (1879); Hempel (1885); Watson (1911); Benedict (1912).

⁷⁾ Wiedem. Ann. 6, 520 [1879].

⁸⁾ Carnegie Inst. Publ. 166, Washington [1912].

Über einige Kondensationen des 4-Dimethylaminobenzaldehyds unter besonderer Berücksichtigung des 4-Dimethylaminobenzalacetons und dessen Hydrierungsprodukte

von H. THOMS und H. SEEBE.

Pharmazeutisches Institut der Universität Berlin.

(Eingeg. 10. Okt. 1926.)

Aus den Veröffentlichungen der Arbeiten von Knöfler und Boessneck¹⁾, Lotte Weil²⁾ und Meyer und Beer³⁾ war zu entnehmen, daß die bei aromatischen Aldehyden meist recht glatt verlaufende Perkinische Zimtsäuresynthese beim 4-Dimethylaminobenzaldehyd versagte. Wir wiederholten die Versuche, den 4-Dimethylaminobenzaldehyd in der üblichen Weise mit Natriumacetat unter Verwendung von Essigsäureanhydrid als Kondensationsmittel zur 4-Dimethylaminozimtsäure zu kondensieren, es wurde hierbei tatsächlich keinerlei 4-Dimethylaminozimtsäure gebildet; auch durch Verlängerung der Reaktionsdauer, Erniedrigung und Erhöhung der Heizbadtemperatur, Veränderung der Mengenverhältnisse der einzelnen Komponenten, Zusatz von Chlorzink⁴⁾ waren keine nennenswerten Mengen des gewünschten Kondensationsproduktes zu erhalten. In Übereinstimmung mit den Angaben von Lotte Weil bildeten sich lediglich bei Verwendung von Kaliumacetat an Stelle von Natriumacetat geringe Mengen gelber Kristalle, die sich dadurch als 4-Dimethylaminozimtsäure identifizieren ließen, daß ihr Schmelzpunkt von 215° durch Beimischung reiner 4-Dimethylaminozimtsäure — hergestellt nach dem Verseifungsverfahren von Lotte Weil (loc. cit.) — keine Depression zeigte.

Um nun zu untersuchen, ob die verminderte Neigung zur Kondensationsfähigkeit infolge der paraständigen Dimethylaminogruppe für den 4-Dimethylaminobenzaldehyd von ganz allgemeiner Gültigkeit sei, oder ob sich die geringere Reaktionsfähigkeit dieses Stoffes lediglich auf die Zimtsäuresynthese beschränke, führten wir mit dem 4-Dimethylaminobenzaldehyd andere Vergleichskondensationen aus. Wir wählten:

1. als charakteristischen Typus leicht verlaufender Kondensationen: die Oximierung,
2. als Kondensation mit einem Aldehyd: die Darstellung des 4-Dimethylaminozimtaldehyds,
3. als Kondensation mit einem Keton: die Darstellung des 4-Dimethylaminobenzalacetons.

Diese drei Kondensationen, die bereits ausgeführt und in der Literatur beschrieben wurden, wiederholten wir, um ihre Erschwerung genauer mit den entsprechenden Kondensationsvorgängen beim gewöhnlichen Benzaldehyd zu vergleichen. Es zeigte sich, daß durch den Eintritt einer paraständigen Dimethylaminogruppe die Kondensationsfähigkeit des Benzaldehyds zweifellos beeinträchtigt wurde, daß jedoch bei der Zimtsäuresynthese eine abnorm starke Verminderung vorlag; im allgemeinen war eine gesteigerte Neigung zur Bildung von Nebenprodukten zu beobachten.

Der letzte Teil der vorliegenden Arbeit sollte dem Studium der erhaltenen Kondensationsprodukte dienen. Da das 4-Dimethylaminobenzaldoxim bereits weitgehend

¹⁾ B. 20, 3195 [1887].

²⁾ Monatshefte f. Chemie 29, 895/900 [1908].

³⁾ Monatshefte f. Chemie 34, 649/658 [1913].

⁴⁾ Vgl. Pschorr, B. 29, 497 [1896].

erforscht ist⁵⁾ und über den 4-Dimethylaminozimtaldehyd gerade während unserer Arbeit eine Veröffentlichung von König und Treichel⁶⁾ erschien, in welcher die Verfasser noch weitere Mitteilungen über diese Verbindung ankündigten, beschränkten wir uns in der Hauptsache auf die nähere Untersuchung des 4-Dimethylaminobenzalacetons und seiner Derivate.

Wir prüften das 4-Dimethylaminobenzalaceton auf die Möglichkeit der Bildung von Additionsprodukten an der Äthylenbindung seiner Seitenkette, ferner auf die Reduzierbarkeit dieser Doppelbindung, wie auch seiner Carbonylgruppe; schließlich versuchten wir, von einem Hydrierungsprodukt des 4-Dimethylaminobenzalacetons zu einem Tetrahydrochinolinderivat zu gelangen:

I. Reaktionen des 4-Dimethylaminobenzalacetons mit Hydroxylamin, Semicarbazid und Phenylhydrazin:

Die Bildung von Additionsprodukten mit Hydroxylamin, Semicarbazid und Phenylhydrazin in der Weise, wie sie bei anderen $\alpha\beta$ -ungesättigten Ketonen mehrfach beobachtet worden ist⁷⁾, trat bei dem 4-Dimethylaminobenzalaceton nicht ein; es entstanden lediglich normales Oxim, normales Semicarbazon und normales Phenylhydrazone. Auch die von Lobjoy de Bruyne empfohlene Methode⁸⁾, mit Hydroxylamin Anlagerungsverbindungen zu erhalten, führte nur wieder zum normalen Oxim.

II. Hydrierungen in der Seitenkette des 4-Dimethylaminobenzalacetons:

Die Reduktion der Seitenkette des 4-Dimethylaminobenzalacetons gelang nicht mit metallischem Natrium in feuchter ätherischer Lösung, auch nicht in siedender alkoholischer Lösung, dagegen führte die Anwendung von metallischem Natrium in siedender amyalkoholischer Lösung unmittelbar zum 4-Dimethylaminobenzylisopropylalkohol; durch Reduktion der schwach essigsauren Lösung des 4-Dimethylaminobenzalacetons mittels Natriumamalgam unter Druck, ebenso auch durch Hydrierung der alkoholischen, wie der eisessigsauren Lösung bei Verwendung von Palladium-Bariumsulfat-Katalysator entstanden als Reduktionsprodukte neben Spuren von 4-Dimethylaminobenzylisopropylalkohol etwa 80% 4-Dimethylaminobenzylacetone und 10—20% 4',4'-Tetramethyldiamino-4,5-diphenylocta-2,7-dion. Bei der Reduktion mittels Natriumamalgam fanden sich noch Spuren eines gelben kristallinischen, bei 190° schmelzenden Nebenproduktes, die nicht näher untersucht werden konnten.

Zur Charakterisierung der Hydrierungsprodukte wurden nach den üblichen Methoden hergestellt:

⁵⁾ Knöfler u. Boessneck, B. 20, 3193/3195 [1887]; Ullmann u. Frey, B. 37, 860 [1904]; Bresler, Friedemann u. Mai, B. 39, 882 [1906]; Brady u. Dunn, Journ. Chem. Soc. 105, 2872/2878 [1914].

⁶⁾ Journ. f. pr. Chem. 102, 79 [1921].

⁷⁾ Harries, Ann. 330, 191, 200, 203 [1904]; Tiemann, B. 33, 562 [1900]; Rupe u. Schlochhoff, B. 36, 4377 [1903]; Wallach, Ann. 331, 326 [1904]; Blaise, Compt. rend. 138, 1107 [1904]; Blaise u. Maire, Compt. rend. 142, 216 [1906]; Semmler, B. 41, 3991 [1908]; Rupe u. Keßler, B. 42, 4503 [1909]; Mazurewitsch, Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 45, 1925 [1913]; C. 1914, 1653; Rupe, Werder u. Takagi, Helv. Chim. Acta 1, 310 [1918]; v. Auwers, Ann. 421, 13 [1920]; B. 54, 989 [1921]; v. Auwers u. Lämmerhirt, B. 54, 1002 [1921].

⁸⁾ B. 30, 2731 [1897].

1. aus dem 4-Dimethylaminobenzylacetone: das Oxim, das Semicarbazone, das Phenylhydrazone und das Nitrophenylhydrazone,
2. aus dem 4',4'-Tetramethyldiamino-4,5-diphenylocta-2,7-dion: das Semicarbazone,
3. aus dem 4-Dimethylaminobenzylisopropylalkohol: der Benzoesäureester.

III. Versuch, von einem Hydrierungsprodukte des 4-Dimethylaminobenzalacetons zu einem Tetrahydrochinolinderivat zugelangen:

Das 4-Dimethylaminobenzylacetone wurde der Nitrierung unterworfen; es resultierte in wenig guter Ausbeute ein Mononitroderivat, das nicht völlig zu reinigen war. Bei der Reduktion dieses Nitroproduktes mittels Zinkstaub und Salzsäure entstand eine Base, deren Hydrochlorid sich an der Luft momentan zersetzte; ein oxalsaurer Salz dieser Base war nicht erhältlich. Zu Untersuchungen über die Stellung der NO₂-Gruppe in der schwer darstellbaren Nitroverbindung, wie auch zum Studium der hieraus durch Reduktion gebildeten Base fehlte es uns an Material; die Frage, ob jene Base, die wir nach der Reduktion des Nitroproduktes in Händen hatten, etwa das m-Dimethylaminotetrachinaldin war, mußte infolgedessen offen gelassen werden.

Die Benzolacetonderivate wurden dargestellt zwecks physiologischer Prüfung und eventueller therapeutischer Verwendung. Das Beweismaterial für die vorstehende Arbeit wird an anderer Stelle ausführlich veröffentlicht werden.

[A. 284.]

Zur Kenntnis der Natriumsalze des Cyanamids

von WILHELM TRAUBE, FRANZ KEGEL und H. E. PAUL SCHULZ.

Chemisches Institut der Universität Berlin.

(Eingeg. 18. Juni 1926.)

Vor längerer Zeit wurde von uns beobachtet¹⁾, daß hinreichend konzentrierte wässrige Lösungen des käuflichen Dinatriumcyanamids bei längerem Stehen bisweilen freiwillig farblose Kristalle ausscheiden, deren Menge allmählich zunimmt, so daß die ganze Flüssigkeit breiartig erstarrt. Die Kristalle erwiesen sich als kristallwasserhaltiges Mononatriumcyanamid von der Zusammensetzung CN·NHNa·2H₂O²⁾. Bisher war Mononatriumcyanamid nur in der wasserfreien Form bekannt, wie es beim Zugeben von Natriumäthylat zu alkoholischen Cyanamidlösungen ausfällt.

Ist man einmal im Besitz der wasserhaltigen Kristalle des Mononatriumcyanamids, so kann man durch Einbringen kleiner Mengen derselben in genügend konzentrierte wässrige Lösungen des käuflichen Dinatriumcyanamids das neue Salz ohne Schwierigkeit in jeder Menge gewinnen.

¹⁾ Vgl. F. Kegel, Inaugural-Dissertation, gedruckt zu Berlin 1920.

²⁾ Von Drechsel wurde schon vor längerer Zeit (J. pr. Ch. (2) 16, 209—210 [1877]) die Ansicht ausgesprochen, daß beim Lösen des Dinatriumcyanamids in Wasser Hydrolyse des Salzes zu Mononatriumcyanamid und Natriumhydroxyd eintrete. Er schloß dies aus gewissen Eigenschaften der Lösung. Eine Isolierung des Mononatriumsalzes aus einer solchen Lösung hat Drechsel nicht versucht.