

plizierten Gemischen schon viel erreicht, fast noch mehr bleibt aber aufzuklären. Auch physikalisch-chemische Untersuchungen haben noch nicht viel weiter geführt. Sie bestätigen den auf Grund von chemischen Erfahrungen schon längst gezogenen Schluß, daß die Dithionsäure abseits steht und daß die eigentlichen Polythionsäuren erst von der Trithionsäure an zu rechnen sind<sup>230</sup>). Als neues Glied der Reihe stellen Weitz und Achterberg<sup>231</sup>) die Hexathionsäure erstmalig dar. Schließlich sei hier noch einer Untersuchung von Strecker und Ebert<sup>232</sup>) über den Tellurstickstoff gedacht, die wegen der explosiven Eigenschaften dieses Stoffes sicher nicht leicht durchzuführen war.

#### j) Aktiver Stickstoff und Wasserstoff; Halogene.

Es ist unmöglich, die vielen Untersuchungen über aktiven Stickstoff hier wiederzugeben, die z. T. schwer miteinander in Einklang zu bringen sind. Vielleicht trifft die Ansicht von Kaplan und Cario<sup>233</sup>) das Richtige, die wegen der langen Lebensdauer und des Verhaltens gegen Katalysatoren annehmen, daß aktiver N atomar ist und daß die metastabilen Moleküle, die im aktiven Stickstoff nachgewiesen sind, unter dem Einfluß der Vereinigung der N-Atome zu Molekülen gebildet werden. Beim Wasserstoff ist ebenfalls die einatomige aktive Form durch eine Reihe von Untersuchungen nachgewiesen; dagegen hat sich die Annahme, daß auch H<sub>2</sub> darstellbar sei, experimentell noch nicht bestätigen lassen<sup>234</sup>).

<sup>230</sup>) Vgl. z. B. Christiansen, Ztschr. Elektrochem. 34, 638 [1928].

<sup>231</sup>) Ber. Dtsch. chem. Ges. 61, 399 [1928].

<sup>232</sup>) Ebenda 58, 2527 [1926].

<sup>233</sup>) Nature 121, 906 [1928].

<sup>234</sup>) Schwab u. Seufferling, Ztschr. Elektrochem. 34, 654 [1928], konnten neuerdings durch einen eleganten, sehr empfindlichen Mikro-Nachweis zeigen, daß im Ozonisator geringe

Sehr wesentliche Ergebnisse sind in der Fluorchemie erzielt: Eine große Reihe von Verbindungen, über deren Existenzbedingungen man bisher nichts wußte, konnte dargestellt werden: so wurden ClF und NF<sub>3</sub> im Ruff'schen Laboratorium entdeckt; OF<sub>2</sub> ist von Damiens sehr wahrscheinlich gemacht. Auch die Darstellung der höchsten Fluoride der Elemente der 8. Gruppe durch Ruff ist ein großer Fortschritt, und man darf sich mancherlei, namentlich auch für die Systematik, von der näheren Untersuchung dieser Verbindungen versprechen; da Ruff selbst in dieser Zeitschrift kürzlich über seine neuesten Untersuchungen berichtet hat<sup>235</sup>), erübrigt sich ein Eingehen auf diese wichtigen Arbeiten an dieser Stelle. Auch der Darstellung und Untersuchung des S<sub>2</sub>F<sub>2</sub> durch Centnerszwer und Strenk<sup>236</sup>) sei gedacht, eines aus AgF und S zu gewinnenden Gases, das in seinen chemischen und physiologischen Eigenschaften dem S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ähnlich ist; F. — 105,5; Kp. — 99°.

Auch beim Chlor konnte eine neue, einfach gebaute Verbindung entdeckt werden. Bodenstein, Hartock und Padelt<sup>237</sup>) beobachteten bei der photochemischen Zersetzung von ClO<sub>2</sub> die Bildung eines tiefbraunen Öles, das sich als Cl<sub>2</sub>O<sub>6</sub> erwies; es ist viel schwerer flüchtig als die übrigen Cl-Oxyde (bei Zimmertemperatur ∞ 1 mm Dampfdruck) und erstarrt bei — 1° zu Kristallen, die etwa die Farbe des K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> haben; daß es, insbesondere im Gemisch mit anderen Chloroxyden sowie bei der Berührung mit Wasser, Holz usw. heftig explodiert, ist bei einem Chloroxyd nicht weiter wunderzunehmen. [A. 30.]

Mengen eines aktiven Wasserstoffs entstehen, jedoch kann es sich dabei nach Angabe der Autoren auch um atomaren Wasserstoff handeln.

<sup>235</sup>) Ztschr. angew. Chem. 41, 737 [1928].

<sup>236</sup>) Ber. Dtsch. chem. Ges. 58, 914 [1925].

<sup>237</sup>) Ztschr. anorgan. allg. Chem. 147, 233 [1925].

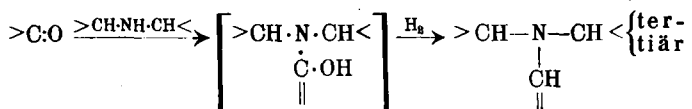
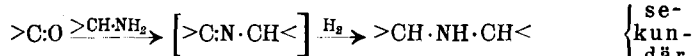
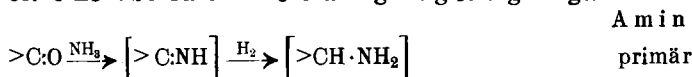
## Über eine neue Synthese des Ephedrins und verwandter Aminoalkohole.

Von A. SKITA, gemeinsam mit F. KEIL.

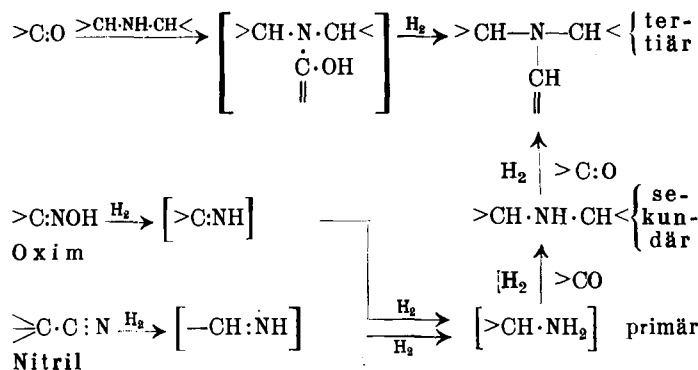
Vorgetragen am 9. Februar 1929 auf der nordwestdeutschen Dozentenvereinigung in Göttingen.

(Eingeg. 22 März 1929.)

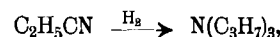
Während die Reduktionskatalyse mit Platinmetallen in saurer Lösung je nach der Menge und Dissoziationsfähigkeit der zugesetzten Säure eine Variation der Intensität der Wasserstoffaufnahme gestattet, welche für die Darstellung partiell- und totalhydrierter Stoffe wichtig geworden ist, hat die Platinkatalyse in ammoniakalischer oder basischer Lösung durch den Eintritt des Stickstoffs in die Reaktion oft eine überraschende Mannigfaltigkeit gezeigt.



So konnte ich bereits im Vorjahre in Bonn mitteilen, daß Carbonylverbindungen hierbei unter Überspringung mehrerer Zwischenstufen sekundäre Amine liefern, und kann heute noch hinzufügen, daß Carbonylverbindungen in den Anfangsgliedern hierbei — oft sogar als Hauptprodukt — tertiäre Amine bilden.



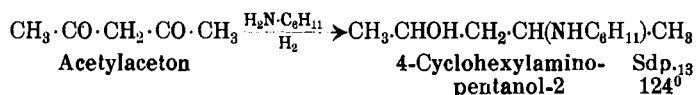
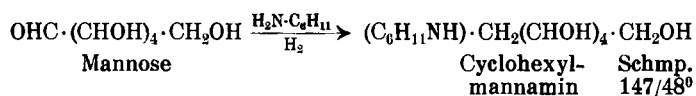
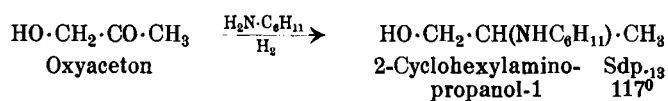
Dieser Reaktionsverlauf gilt in derselben Weise auch für die Oxime und Nitrile, von denen Hans Rupe für letztere die Bildung sekundärer Amine bei der Reduktion höhermolekularer Nitrile bereits festgestellt hatte. In Ergänzung zu diesen schönen Arbeiten Rupe's haben wir gefunden, daß die aliphatischen Nitrile bis zum Butyronitril in guter Ausbeute



das Valeronitril, noch in Spuren bei der Reduktion tertiäre Amine ergeben, womit der Reduktionsmechanismus der Carbonylverbindungen mit dem der

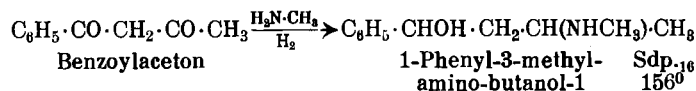
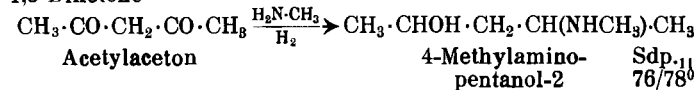
Oxime und Nitrile endgültig als gleich verlaufend erkannt worden ist.

Es war nun wichtig, von den verschiedenen Carbonylverbindungen zunächst diejenigen der Reaktion zu unterwerfen, welche Aminoalkohole erwarten ließen. Zu diesem Zweck haben wir schon vor einiger Zeit das Oxyaceton in Gegenwart einer organischen Base katalytisch reduziert und hierbei den korrespondierenden Aminoalkohol erhalten. In derselben Weise gelang es auch, einige Aldosen, z. B. die Arabinose und die Mannose durch basische Reduktion in die entsprechenden Aminoalkohole zu überführen, und schließlich haben wir auch an dem Beispiel eines Diketons des Acetylacetons gezeigt, daß sich diese Verbindungen in Gegenwart von Basen in Aminoalkohole überführen lassen. Es hat sich also bei den Diketonen herausgestellt, daß nur eine Keto-Gruppe mit der organischen Base eine Kondensation eingeht und die zweite in die sekundäre Alkoholgruppe umgewandelt wird. Diese Arbeit haben wir in dem Anfang September v. J. erschienenen Heft der Berichte publiziert<sup>1)</sup> und auch erwähnt, daß diese Reaktionen allgemeiner Natur sind und wir bald weiteres über diese Versuche berichten würden.



In Fortsetzung dieser Arbeit haben wir aus Acetylaceton zwei Basen erhalten, als es in Gegenwart von Cyclohexylamin reduziert wurde; das 5-Cyclohexylamino-hexanol (2) und ein Pyrrolinderivat, das N-Cyclohexyl-2-5-dimethyl-pyrrolidin, das aus dem enolisierten Acetylaceton mit Cyclohexylamin und darauffolgender Reduktion des Pyrrol-derivates entstanden war. Von den 1-3-Diketonen hat mein Mitarbeiter, Dipl.-Ing. Boente, Acetylaceton unter diesen Bedingungen in 4-Cyclohexylamino-pentanol umgewandelt und aus Benzoylaceton unter gleichzeitiger Reduktion mit

### 1,3-Diketone



I.  $d_4^{20,5} = 1,0107$

Sdp. 156°  $n_D^{20,5} = 1,52421$

$M_D = 54,21$

$E\sum_D = -0,17$

Pikrat (hellgelb) Schmp. 194°

II.  $d_4^{20,5} = 1,0079$

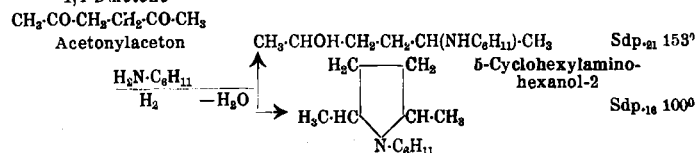
Sdp. 156°  $n_D^{20,5} = 1,52298$

$M_D = 54,25$

$E\sum_D = -0,15$

(dunkelgelb) Schmp. 119°

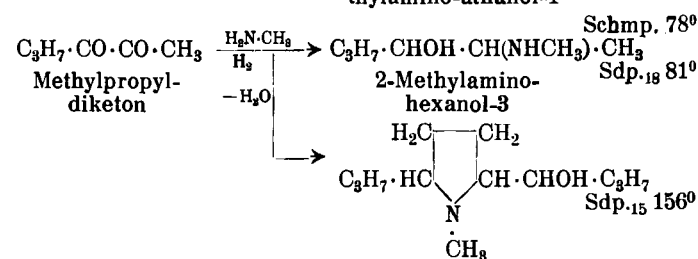
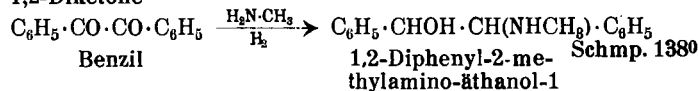
### 1,4-Diketone



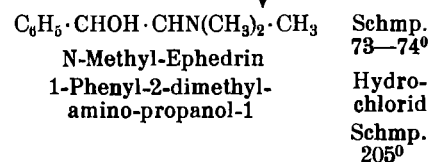
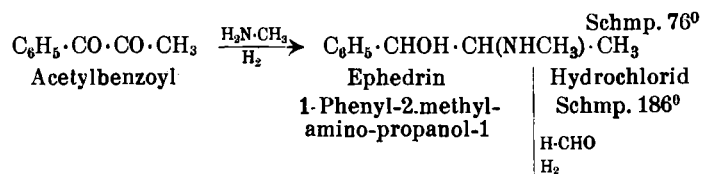
<sup>1)</sup> Ber. Dtsch. chem. Ges. 61, 1690—1692 [1928].

Methylamin eine unter 16 mm bei 156° siedende basische Flüssigkeit von der Zusammensetzung des 4-Phenyl-2-methylamino-propanols (4) erhalten. Diese Substanz konnte er über die Pikrate, ein hellgelbes und ein dunkelgelbes, in zwei isomere Basen zerlegen, die mit Ausnahme des Siedepunktes verschiedene physikalische Konstanten zeigen. Eine Stellungsisomerie dieser beiden Alkohole ist ausgeschlossen, da das in diesem Falle einzig mögliche Isomere, welches die Methylaminogruppe in Nachbarschaft zur Phenylgruppe trägt, bereits durch M. Cohn synthetisiert, völlig andere physikalische Konstanten zeigt. Es handelt sich also offenbar, ähnlich wie bei Ephedrin und Pseudoephedrin, um zwei diastereomere Alkohole.

### 1,2-Diketone



Von den 1,2-Diketonen wurde aus Benzil als einziges basisches Reaktionsprodukt 1,2-Diphenyl-2-methylamino-äthanol erhalten; dagegen entstand aus Methylpropylketon, in Gegenwart von Methylamin reduziert, neben dem erwarteten 2-Methylamino-hexanol (3) noch ein Pyrrolidin-Derivat, welches sich aus einem aus Methylpropyl-diketon in basischer Lösung entstandenen 1,4-Diketon- $\text{C}_3\text{H}_7\text{COCO}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{COCO} \cdot \text{C}_3\text{H}_7$  durch Einwirkung von Methylamin unter Reduktion gebildet hatte.



Ein weiterer Versuch zeigte, daß Acetylbenzoyl in Gegenwart von Methylamin katalytisch hydriert, in guter Ausbeute 1-Phenyl-methylamino-propanol (1) liefert, eine Substanz, die sich durch ihren Schmelzpunkt 76° und den ihres Hydrochlorids 186° als identisch mit dem Ephedrin erwies. Durch Einwirkung von Formaldehyd unter gleichzeitiger Reduktion haben wir sodann nach der eingangs erwähnten Methode der Tertiär-machung des Stickstoffs daraus noch das N-methyl-Ephedrin hergestellt.

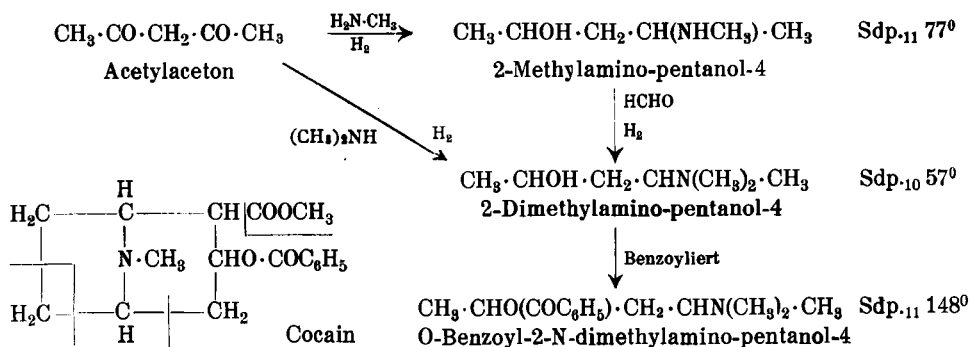
Während nach einigen Ephedrinsynthesen Pseudoephedrin oder ein Gemisch von Ephedrin und Pseudoephedrin entsteht, haben wir aus Acetylbenzoyl ausschließlich Ephedrin erhalten, ohne daß sich in den Mutterlaugen eine andere Modifikation nachweisen ließ.

## Ephedrin-Synthesen.

- 1) E. Späth u. Göhring 1920  
 $\text{CH}_3 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CHO}$   
 1-Brompropionaldehyd
  - 2) E. Späth 1925  
 $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} = \text{CH} \cdot \text{CH}_3$   
 Propenylbenzol
  - 3) Seizo-Kanao 1927  
 $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CHNO}_2 \cdot \text{CH}_3$   
 1-Phenyl-2-nitro-propanol-1
  - 4) Eberhard 1920  
 $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CH}_3$   
 Brompropiofenon
  - 5)  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$   
 Acetylbenzoyl
- Pseudoephedrin  
 Schmp. 118°  
 Hydrochlorid  
 Schmp. 165°  
 Ephedrin, Schmp. 76°  
 Hydrochlorid  
 Schmp. 186°

Von Interesse waren noch diejenigen Derivate der Aminoalkohole, die unter Benzoylierung der Hydroxylgruppe entstanden waren und welche Hydroxyl- und Aminogruppen in der 1-3-Stellung wie beim Cocain besitzen.

Wir haben das aus Acetylaceton bei Gegenwart von Methylamin unter gleichzeitiger Reduktion entstandene 2-Methylamino-pentanol (4) zunächst mit Formaldehyd in eine tertiäre Base umgewandelt. Bei dieser Gelegenheit wurde festgestellt, daß diese tertiäre Base auch direkt aus dem Acetylaceton



gebildet wird bei Reduktion in Gegenwart von Dimethylamin, so daß hier eine Methode vorliegt, in einer Operation Carbonylverbindungen unter Reduktion bei Gegenwart von sekundären Aminen in tertiäre Amine umzuwandeln. Die Benzoylverbindung dieses Aminoalkohols ist ähnlich wie das Stovain als aliphatisches Cocain anzusehen, dem die Säureestergruppe fehlt. Ähnlich wie Stovain und Cocain zeigt auch diese Verbindung stark anästhesierende Eigenschaften.

Meinen Mitarbeitern, vor allem Herrn Dr. Keil, sowie den Herren Dipl.-Ing. Boente, Havemann, Heitmann und von Graetzel, habe ich für ihre

große Unterstützung herzlich zu danken, ebenfalls Herrn Dr. Schiemann für seine Bemühungen bei der Anfertigung der Diapositive. [A. 48.]

## Das thermische Verhalten der Phenole.

(2. Mitteilung\*).

Über die Thermodynamik und den Mechanismus des thermischen Zerfalls des Phenols und seiner Homologen.)

Von Dr.-Ing. A. HAGEMANN, Berlin.

Institut der Gesellschaft für Braunkohlen- und Mineralölforschung an der Technischen Hochschule Berlin.

(Eingeg. 20. März 1929.)

1. Die Umwandlungen des Phenols und des Metakresols werden thermodynamisch nach der Nernstschen Näherungsformel bestimmt und die erhaltenen Gleichgewichte diskutiert. — 2. Der Reaktionsmechanismus des thermischen Zerfalls wird auf Grund experimenteller Ergebnisse erklärt.

Auf dem Gebiete der Kohlenveredelung erhalten die thermischen Prozesse in der neuesten Zeit eine steigende Bedeutung. Erinnert sei an das Berginverfahren, Syntholverfahren von Franz Fischer und Methanolverfahren der I.-G. Farben-Industrie neben den vielen Verfahren, die über das Versuchsstadium des Laboratoriums noch nicht hinausgekommen sind. Einer großen systematischen Arbeit des Chemikers bedurfte es, um die heutigen Ergebnisse zu erzielen. Auf rein empirischem Wege wurden die günstigsten Bedingungen der Temperatur, des Druckes und der Zeit ermittelt. Erst in jüngster Zeit macht sich auch in technisch-wissenschaftlichen Kreisen in steigendem Maße das Bestreben geltend, die theoretischen Kenntnisse der Thermodynamik zu Hilfe zu nehmen, um vor Beginn der Experimente die besten Temperatur- und Druckbedingungen für die einzelnen thermischen Prozesse festzulegen. Während die Theorie des chemischen Gleichgewichtes thermodynamisch weitgehend aufgeklärt ist, kann man über die dritte Bedingung, die der Zeit, nur spärliche Angaben an Hand der experimentellen Befunde machen.

Durch Aufstellung des dritten Hauptsatzes der Thermodynamik ist es Nernst gelungen, aus physikalischen Konstanten der Komponenten, — Wärmetönung und spezifische Wärme — die Gleichgewichtskonstante für jede beliebige Temperatur zu berechnen. Da zurzeit nur in ganz wenigen Fällen die Wärmetönung beim absoluten Nullpunkt, ihre Abhängigkeit von der Temperatur und die chemische Konstante, die zur Berechnung des Gleichgewichtszustandes mit Hilfe der exakten Formel benötigt werden, bekannt sind, schlägt Nernst vorläufig folgende Formel zur Anwendung vor:

$$\log K = -\frac{Q}{4,571 \times T} + \Sigma \gamma \cdot 1,75 \cdot \log T + \Sigma \gamma \cdot C;$$

hierbei ist Q die Wärmetönung bei konstantem Druck und Zimmertemperatur,  $\Sigma \gamma$  die algebraische Summe der beteiligten Moleküle, C eine konventionelle chemische Konstante. In zahlreichen Fällen hat sich gezeigt, daß diese Näherungsformel sehr gut geeignet ist, über die annähernde Lage des Gleichgewichtszustandes Aufschluß zu geben. Die Formel wird in ihrer Anwendung dadurch noch vielseitiger, daß sich in zahlreichen exakten Untersuchungen ein deutlicher Parallelismus der chemischen

\*) Die 1. Mitteilung s. Ztschr. angew. Chem. 42, 355 [1929].