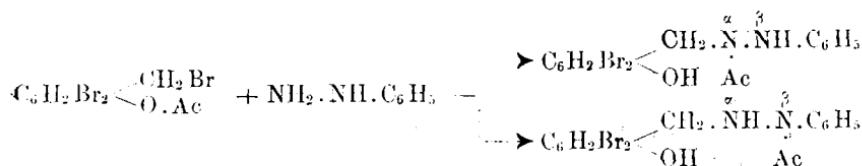


38. K. AUWERS: Über Wanderung und gegenseitige Verdrängung von Säureresten bei acylierten Dibromoxybenzylphenylhydrazinen.

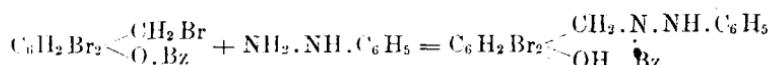
(Eingegangen am 11. Januar 1909.)

Im Laufe meiner Arbeiten über die Wanderung von Säureresten in den Molekülen organischer Verbindungen¹⁾ sind auch die in der Überschrift genannten Hydrazinderivate von H. Dannehl²⁾ und mir unter gewissen Gesichtspunkten untersucht worden.

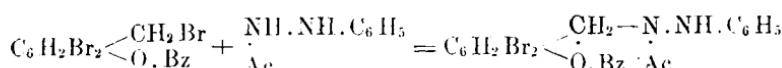
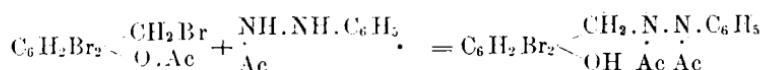
Es sollte damals in erster Linie geprüft werden, welchen Einfluß die relative Schwere der Acyle auf ihre Wanderungsfähigkeit hat, und es konnte festgestellt werden, daß der Benzoesäurerest in dieser Beziehungträger ist als der Essigsäurerest. Die Umsetzung von Phenylhydrazin mit dem Acetat des Dibrom-o-oxybenzylbromids verläuft nämlich in doppelter Richtung:



während aus der Benzoylverbindung bei der gleichen Reaktion lediglich das *N*_α-Benzooat entsteht:



Noch deutlicher wird der Unterschied, wenn man den Übertritt des Säurerestes an das *c*-Stickstoffatom verhindert und nur die Möglichkeit einer Wanderung an das *β*-ständige offen läßt, wie die folgenden beiden Reaktionsgleichungen erkennen lassen:



¹⁾ Ann. d. Chem. **332**, 159 [1904]; **359**, 336 [1908]; **360**, 1 [1908]; diese Berichte **37**, 2249, 3903, 3915, 3929 [1904]; **38**, 3256 [1905]; **40**, 2154, 3506 [1907]; **41**, 403, 415 [1908].

²⁾ Ann. d. Chem. **360**, 1 [1908].

Ähnliches haben neuere Versuche ergeben, die demnächst an anderer Stelle veröffentlicht werden sollen.

In dem letzten Beispiel hindert der am α -Stickstoff haftende Essigsäurerest das Benzoyl an der Wanderung. Unter bestimmten Bedingungen kann sich dieses jedoch freie Bahn erzwingen, indem es das hemmende Radikal verdrängt. Es ist dies kein vereinzelter Fall, sondern derartige molekulare Umlagerungen unter Verdrängung von Acylen treten regelmäßig ein, wenn ein bestimmtes Verhältnis in der Schwere und der Bindungsart der beiden Säurereste zu einander gegeben ist.

Die erste hierher gehörende Beobachtung wurde bei dem eben besprochenen α -Benzoat- N_{α} -Acetat des Dibromoxybenzylphenylhydrazins gemacht. Behandelt man nämlich diese Verbindung mit alkoholischem Kali, so erhält man nicht das zu erwartende N_{α} -Acetat,

dern das N_{α} -Benzoat, $C_6H_5Br_2 \begin{cases} CH_2.N.NH.C_6H_5 \\ OH \end{cases} Bz$. Es ist dabei

gleichgültig, ob man die Verseifung in der Kälte oder in der Hitze vornimmt, ebenso ob man einen Überschuß oder nur ein Äquivalent der Lauge anwendet; selbst wenn man in der Kälte nur die für 1 Mol.-Gew. berechnete Menge Kalilauge auf den gemischten Ester einwirken läßt, gelingt es nicht, die N -Acetylverbindung zu erhalten, sondern auch unter diesen Bedingungen bildet sich das N -Benzoat.

Für die auffallende Reaktion ist zunächst eine doppelte Erklärung möglich. Entweder wird, wie üblich, das an Sauerstoff gebundene Radikal zuerst abgespalten und wirft dann das am Stickstoff haftende Acetyl aus seiner Stellung hinaus; oder es wird entgegen der allgemeinen Regel zunächst der Essigsäurerest durch Verseifung entfernt, worauf dann die Wanderung des Benzoyls erfolgen kann.

Im letzteren Falle müßte man annehmen, daß die Bindung des Acetys an den Stickstoff durch den in der Nähe befindlichen Benzoesäurerest stark abgeschwächt sei; denn das nicht benzoilierte N_{α} -Acetat ist ein sehr beständiger Körper, der durch kochende Laugen nicht verändert wird.

Wenn auch diese Annahme wenig für sich hat, so ist sie doch nicht ohne weiteres von der Hand zu weisen, denn daß sich Säurereste in ihrer Bindungsfestigkeit beeinflussen können, ist durch besondere Versuche bei den N -Derivaten des Dibromoxybenzyl-phenylhydrazins tatsächlich festgestellt worden. Ebenso beständig wie das eben erwähnte N_{α} -Acetat ist auch die isomere β -Verbindung; ganz anders dagegen verhalten sich das N, N -Diacetat und die O, N, N -Triacetylverbindung: während jene beiden Monoacetate stundenlang selbst

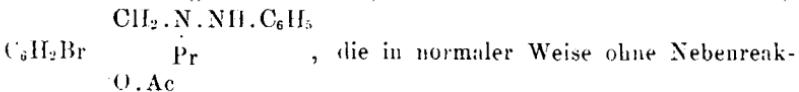
mit 10-prozentiger alkoholischer Kalilauge gekocht werden können, ohne im geringsten angegriffen zu werden, wird aus den höher acetylierten Verbindungen schon durch kalte 1-prozentige Lauge das am β -Stickstoffatom haftende Acetyl herausgenommen. Nur ein besonders charakteristischer Versuch sei hier erwähnt! Als 1 Mol.-Gew. des Triacetats mit 1 Mol.-Gew. 1-prozentiger alkoholischer Kalilauge in der Kälte behandelt wurde, entstand nicht das N,N -Diacetat, sondern ein Teil blieb unverändert, der andere wurde zum N_2 -Monoacetat verseift. Die »Haftenergie« des Acetys am β -ständigen Stickstoff ist also durch den Zutritt eines zweiten Acetys an das benachbarte Stickstoffatom in der denkbar stärksten Weise verändert werden.

Bei den O, N -Estern liegen jedoch die Verhältnisse anders. Es wird nämlich in normaler Weise das an Sauerstoff gebundene Acyl zuerst abgespalten; eine Lockerung des am Stickstoff haftenden Säurerestes findet nicht statt. In erster Linie konnte dies durch partielle Verseifung der O -Propionyl- N_2 -acetyl-verbindung nachgewiesen werden, indem man statt Laugen Anilin als verseifendes Mittel anwandte, von dem zu erwarten war, daß es den abgespaltenen Säurerest festhalten und ihn so an der Wanderung verhindern würde. Bei der Umsetzung entstanden Propionanilid und N_2 -Acetat, während im anderen Falle Acetanilid und N_2 -Propionat die Reaktionsprodukte hätten sein müssen.

Daß unter anderen Bedingungen Propionyl sehr wohl imstande ist, den Essigsäurerest zu verdrängen, bewies ein Verseifungsversuch mit alkoholischer Lauge, bei dem glatt das N_2 -Propionyl-derivat gebildet wurde.

Man sieht aus diesem Versuch zugleich, daß schon ein geringes Übergewicht genügt, um ein Acyl zu befähigen, ein anderes aus seiner Stellung hinauszuwerfen, denn Acetyl wird von Propionyl ebenso leicht verdrängt wie von Benzoyl, während es umgekehrt seinerseits den Ameisensäurerest abzuspalten vermag (vergl. unten).

Dagegen kann nach den bisherigen Beobachtungen bei gleichartiger Struktur der in Betracht kommenden Säurereste das leichtere Acyl das schwerere nicht verdrängen. Vertauscht man zum Beispiel in dem erwähnten O -Propionyl- N_2 -acylester die beiden Säurereste in ihrer Stellung mit einander, so bekommt man die Verbindung



Ähnliches ist auch in anderen Fällen beobachtet worden¹⁾.

Von besonderem Interesse ist die Frage, ob derartige Verdrängungsreaktionen nur von der Schwere der wandernden Acyle, oder auch von ihrem räumlichen Bau abhängen. Man könnte zum Beispiel denken, daß der Rest einer aromatischen Säure infolge seiner ringförmigen und daher massigeren Struktur imstande sei, das gleich schwere oder vielleicht gar noch schwerere, kettenförmig gebaute Radikal einer Fettsäure beiseite zu schieben.

Versuche in dieser Richtung haben bis jetzt wenig Erfolg gehabt, da die Darstellung passender Verbindungen Schwierigkeiten bereitete, die noch nicht überwunden sind. Während nämlich gemischte Ester mit kleineren Radikalen verhältnismäßig leicht durch Kondensation der betreffenden Acylderivate des Dibromoxybenzylbromids und des Phenylhydrazins gewonnen werden können, versagt die Methode, sobald auf beiden Seiten größere Reste ins Spiel kommen. Namentlich wird die Reaktionsfähigkeit des Phenylhydrazins durch den Eintritt größerer Säurereste stark abgeschwächt, denn nicht einmal mit freiem Dibromoxybenzylbromid konnten Substanzen wie *symm.* Benzoyl- oder Önanthylphenylhydrazin unter den gewöhnlichen Bedingungen zur Umsetzung gebracht werden, geschweige denn mit dessen Estern. Man ist darauf angewiesen, die gewünschten N_2 -Derivate indirekt durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf die entsprechenden Ester des Bromids, wobei molekulare Umlagerung erfolgt, darzustellen und darauf den zweiten Säurerest nach einer der bekannten Acylierungsmethoden einzuführen. Hierbei entstehen jedoch regelmäßig schwer zu trennende Gemische, deren befriedigende Aufarbeitung noch nichteglückt ist.

Erwähnt sei nur, daß durch Benzoylierung des N_2 -Önanthats ein Rohprodukt erhalten wurde, das bei der Verseifung mit Alkali unter

¹⁾ Die früher (Ann. d. Chem. 359, 341, 363 [1908]) mitgeteilte Tatsache, daß durch Kochen der Verbindung I mit Essigsäureanhydrid der Körper II gebildet wird:



steht nicht im Widerspruch mit dieser Regel, denn bei dieser Reaktion wandert der Benzoësäurerest, ebenso wie unten: dem Einfluß heißer alkoholischer Salzsäure, zunächst an das α -ständige Stickstoffatom, worauf dann das Acetyl den frei gewordenen Platz besetzt.

Ubrigens wäre es wohl denkbar, daß auch ohne diesen Umstand das im Überschuß vorhandene kochende Essigsäureanhydrid eine Verdrängung des Benzoës bewirken könnte, da die Versuchsbedingungen hier ganz andere sind, als in den oben besprochenen Fällen.

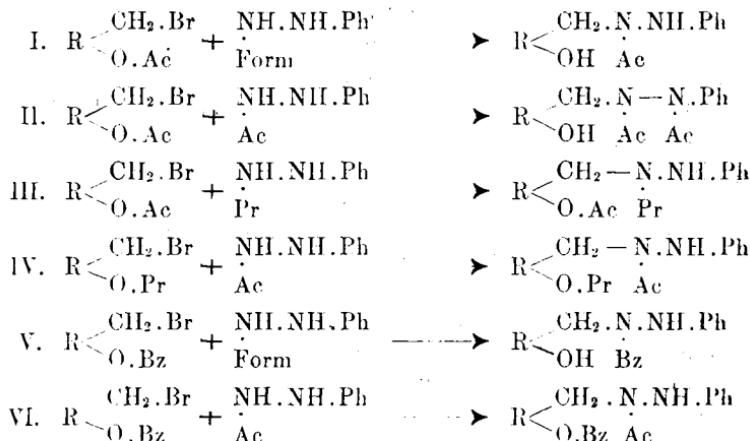
Bildung von önanthylsaurem Salz die N_2 -Benzoylverbindung lieferte. Danach scheint in der Tat der Rest der Benzoesäure das Önanthyl, obwohl dieses die gleiche Zahl von Kohlenstoffatomen enthält, ebenso wie das Acetyl, Propionyl usw. verdrängen zu können. Der Versuch muß jedoch mit reinerem Material wiederholt werden; auch hat sich bis jetzt der notwendige Gegenversuch, die Prüfung der O -Önanthyl- N_2 -benzoylverbindung nicht durchführen lassen.

Bekanntlich haften im allgemeinen leichtere Acyle weniger fest an Sauerstoff und Stickstoff als schwerere, so daß beispielsweise Acetate meist leichter verseift werden, als Benzoate, und Formylverbindungen durch besonders leichte Spaltbarkeit ausgezeichnet sind. Dies macht sich auch bei den besprochenen Reaktionen in sehr charakteristischer Weise geltend, wie Folgendes lehrt:

Läßt man *symm.* Formylphenylhydrazin auf das Benzoat des Di-brom-oxybenzylbromids einwirken, so sollte man erwarten, daß der Benzoesäurerest entweder am Sauerstoff haften bleibt oder an das β -ständige Stickstoffatom des Kondensationsproduktes springt. Es geschieht aber keines von beiden, sondern unter Verdrängung des Formyls wird direkt das N_2 -Benzoat gebildet. Analog verläuft die Reaktion, wenn *symm.* Formylphenylhydrazin mit der Acetylverbindung des Bromids kondensiert wird.

Diese Umsetzungen, die unter Ausschluß verseifender Mittel verlaufen, beweisen besonders deutlich die große Neigung für solche molekularen Umlagerungen, die auf Kosten des kleineren Radikals erzwungen werden können.

Wie mannigfaltig sich die Verhältnisse unter dem Einfluß der verschiedenen Größe und der verschiedenen Haftenergie der einzelnen Säurereste gestalten, möge zum Schluß noch die folgende tabellarische Zusammenstellung eines Teiles der Versuchsergebnisse dastehen.



Im ersten Fall verdrängt das Acetyl auf seiner Wanderung das verhältnismäßig lose am Stickstoff haftende Formyl; im zweiten springt es an dem zweiten Acetyl vorbei zum entfernteren Stickstoffatom; im dritten bleibt es am Sauerstoff, da es das schwerere und umfangreichere Propionyl weder wegzuschieben, noch zu umgehen vermag.

Ebensowenig vermag aber — Fall IV — der Propionsäurerest ohne Hülfe von Alkali den Essigsäurerest zu verdrängen, und da es auch nicht an ihm vorbei zum zweiten Stickstoffatom gelangen kann, bleibt es gleichfalls am Sauerstoff haften.

Die Fälle V und VI sind Wiederholungen und Bestätigungen von I und IV.

Experimenteller Teil.

[Nach Versuchen von H. Dannehl und K. Müller].

N-Formiat¹⁾. Eine benzolische Lösung von Bromid²⁾ (1 Mol.-Gew.) und *symm.* Formylphenylhydrazin (2 Mol.-Gew.) wurde so lange gekocht, bis sich kein bromwasserstoffsaurer Salz mehr ausschied. Die nach dem Eindunsten des Filtrates zurückgebliebenen Krystalle wurden durch Verreiben mit Methylalkohol von geringen Mengen anhaftender Schiniere befreit und dann aus Alkohol umkrystallisiert.

Farblose, derbe Krystalle vom Schmp. 164—165°. Mäßig löslich in Alkohol und Eisessig, schwer in Methylalkohol, Äther und Ligroin. Alkalilöslich.

0.1654 g Sbst.: 10.3 ccm N (20°, 759 mm).

C₁₄H₁₂O₂N₂Br₂. Ber. N 7.0. Gef. N 7.1.

Durch Digestion mit alkoholischer Lauge wird die Formylverbindung leicht zum freien Dibromoxybenzyl-phenylhydrazin vom Schmp. 163—164° verseift.

*N*_α-Formiat-*O*, *N*_β-diacetat. Eine Lösung von 1 Mol.-Gew. Formiat und 2 Mol.-Gew. Acetylchlorid in Pyridin, die in einer Kältemischung bereitet worden war, blieb 5 Stunden bei Zimmertemperatur stehen und wurde dann in einprozentige Schwefelsäure eingegossen. Es schied sich ein amorphes, gelbliches, alkaliunlöslichs Produkt aus, das weder umkrystallisiert, noch auf einen scharfen Schmelzpunkt gebracht werden konnte.

Nach einer Brombestimmung lag ein zweifach acetyliertes Formiat vor.

0.1835 g Sbst. (im Vakuum getrocknet); 0.1405 g AgBr.

C₁₈H₁₆O₄N₂Br₂. Ber. Br 33.1. Gef. Br 32.6.

¹⁾ Wo nichts anderes bemerkt ist, sind die beschriebenen Verbindungen Derivate des *symm.* Dibromo-*o*-oxybenzyl-phenylhydrazins.

²⁾ Das Dibromo-*o*-oxybenzylbromid soll der Kürze wegen als »Bromid« bezeichnet werden.

Durch Verseifung des Körpers entstand glatt das bei 183° schmelzende N_2 -Acetat; der Ameisensäure-Rest war also durch den vom Sauerstoff losgelösten Rest der Essigsäure verdrängt worden.

O-Benzoat- N_2 -formiat. Die Benzoylierung wurde in derselben Weise durchgeführt, wie die Acetylierung und ergab ein Produkt, das unschwierig durch Umkristallisieren aus Alkohol gereinigt werden konnte.

Sehr feine, weiße Nadeln, die bei 154° unter Zersetzung schmelzen. Leicht löslich in heißem Alkohol, Benzol und Eisessig, mäßig in Methylalkohol und Äther, schwer in Ligroin. Alkaliunlöslich.

0.1426 g Sbst.: 7.1 ccm N (23.5°, 753 mm).

$C_{21}H_{16}O_3N_2Br_2$. Ber. N 5.6. Gef. N 5.5.

Die Verseifung führte, wie zu erwarten, unter Verdrängung des Formyls zum N_2 -Benzoat vom Schmp. 219°.

Umsetzung des acetylierten Bromids mit *symm.* Formylphenylhydrazin. In alkoholischer oder benzolischer Lösung wirkten die beiden Substanzen auch bei anhaltendem Kochen auf dem Wasserbade nicht aufeinander ein. Erst als eine konzentrierte, alkoholische Lösung 8 Stunden im Rohr auf 100° erhitzt wurde, fand die Kondensation statt. Höhere Temperatur ist sorgfältig zu vermeiden, denn schon bei 110° verschmierte das Reaktionsgemisch derartig, daß es sich nicht aufarbeiten ließ.

Auch bei gut verlaufenen Versuchen war der Rückstand der eingedunsteten Flüssigkeit zunächst ölig und harzig, wurde jedoch beim Verreiben mit viel Äther fest. Durch Auskochen mit Wasser entfernte man das beigemengte bromwasserstoffsaure Formylphenylhydrazin und kristallisierte das Ungelöste aus Alkohol um.

Der Schmelzpunkt 183° und die sonstigen Eigenschaften zeigten, daß die so gewonnene Substanz nichts anderes als das bekannte N_2 -Acetat war. Es war also bereits bei der Kondensation der Essigsäurerest gewandert und hatte das Formyl hinausgeworfen.

Umsetzung des benzoylierten Bromids mit *symm.* Formyl-phenylhydrazin. Die Reaktion trat noch schwieriger ein. Bei 8-stündigem Kochen der Komponenten in Alkohol oder Benzol oder Toluol oder Xylol schied sich nicht die geringste Menge bromwasserstoffsaurer Salzes aus. Auch beim Erhitzen unter Druck erfolgte in benzolischer Lösung keine Umsetzung. Man mußte schließlich eine alkoholische Lösung 8 Stunden bis auf 130° erhitzen, um eine Kondensation zu erzielen.

Das Reaktionsprodukt wurde in gleicher Weise wie bei dem vorigen Versuch gereinigt und erwies sich als N_2 -Benzoat vom Schmp. 219°. Der Ameisensäurerest war also wiederum verdrängt worden.

Acetyl- und Benzoylverbindungen. Verschiedene Acetate und Benzoate, sowie die entsprechenden gemischten Ester sind schon früher¹⁾ beschrieben worden. Über die in großer Zahl mit diesen Körpern angestellten Verseifungsversuche sei Folgendes mitgeteilt:

Die beiden isomeren *N*-Acetate blieben völlig unverändert, auch wenn man sie 2 Stunden mit 10-prozentiger alkoholischer Kalilauge unter Rückfluß kochte.

Als dagegen 1 Mol.-Gew. *N,N*-Diacetat mit 4 Mol.-Gew. 1-prozentiger alkoholischer Kalilauge einige Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen wurde, entstand unter Abspaltung des β -ständigen Acetys das *N_a*-Acetat vom Schmp. 183°.

Bei der Wiederholung des Versuchs wandte man nur 1 Mol.-Gew. Ätzkali in gleicher Verdünnung an. Eine winzige Menge des Diacetates war unverändert geblieben, die Hauptmenge in das *N_a*-Acetat verwandelt.

Bei höherer Temperatur trat die Verseifung zur α -Acetylverbindung sofort ein.

Die *O,N,N*-Triacetylverbindung vom Schmp. 143—145° lieferte bei der Behandlung mit 4 Mol.-Gew. Kali in kalter 1-prozentiger alkoholischer Lösung gleichfalls das *N_a*-Acetat. Ließ man nur 1 Mol.-Gew. Alkali unter den gleichen Bedingungen einwirken, so entstand ein Gemisch von unverändertem Triacetat und *N_a*-Acetat; die *N,N*-Diacetylverbindung konnte nicht nachgewiesen werden.

Die beiden *N*-Benzoate wurden auch von kochender starker Lauge ebensowenig angegriffen wie die Acetylverbindungen.

Das *O*-Benzoat-*N_a*-acetat endlich wurde durch 3 Mol.-Gew. 1-prozentiges alkoholisches Kali in der Kälte glatt in das *N_a*-Benzoat vom Schmp. 219° verwandelt.

Als bei einem zweiten Versuch zwecksmöglichster Abschwächung der Wirkung der gemischte Ester ungelöst in fein verteiltem Zustand 4 Stunden in der Kälte mit 1-prozentiger alkoholischer Lauge, die 1 Mol.-Gew. Kali enthielt, geschüttelt wurde, blieb ein geringer Teil unverändert; der größte Teil war auch unter diesen milden Bedingungen in das *N_a*-Benzoat übergegangen.

*Partielle Verseifung der *O*-Propionyl-*N_a*-acetyl-verbindung²⁾.*

a) *Mit Anilin.* Um die verseifende Wirkung des Anilins zu prüfen, erwärme man in einem Vorversuch 0.5 g des Propionylesters vom Benzolazo-*p*-kresol mit 2 g Anilin 1 Stunde auf dem Wasserbade.

¹⁾ Ann. d. Chem. **360**, 1 [1908].

²⁾ Die Substanz wird demnächst an anderer Stelle beschrieben werden.

Aus dem Reaktionsprodukt ließ sich ohne Schwierigkeit Propionanilid isolieren.

Darauf wurden 0.5 g des oben genannten gemischten Esters vom Schmp. 188—189° mit 2.5 g Anilin 8 Stunden auf dem Wasserbade digeriert. Man nahm die Masse in Äther auf, schüttelte die Lösung erst mit Salzsäure, darauf mit 2-prozentiger Natronlauge durch, säuerte den alkoholischen Auszug an, zog ihn alsdann gleichfalls mit Äther aus und dunstete schließlich die beiden ätherischen Lösungen ein.

Der Rückstand der ersten wurde in wenig kochendem Wasser aufgenommen; beim Erkalten krystallisierten farblose Blättchen aus, die sich durch ihren Schmelzpunkt 104—105° und durch direkten Vergleich als reines Propion-anilid erwiesen.

Der zweite Auszug hinterließ einen weißen, krystallinischen Rückstand, der ohne weitere Reinigung bei 171° schmolz. Der Schmelzpunkt eines Gemisches von dieser Substanz und von reinem *N*_a-Acetat (Schmp. 183°) lag bei 178°. Beide Produkte waren mithin identisch; von einer weiteren Reinigung des Verseifungsproduktes mußte wegen der geringen Menge abgesehen werden.

Bei dieser Art partieller Verseifung wird mithin lediglich der Propionsäurerest abgespalten.

b) *Mit Alkali.* 0.5 g des Esters vom Schmp. 188—189° wurden in wenig Alkohol aufgenommen und mit 10 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Natronlauge in gelinder Wärme behandelt. Beim Ansäuern der vorher mit Wasser verdünnten klaren Lösung schieden sich weiße Flocken aus, die nach einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol für sich und mit dem *N*_a-Propionat vom Schmp. 164° gemischt, diesen Schmelzpunkt zeigten.

Unter diesen Bedingungen wandert also das abgespaltene Propionyl zum Stickstoff und verdrängt den Essigsäurerest.

O-Acetat-N_a-propionat. Wurde erhalten durch 12-stündiges Erhitzen einer benzolischen Lösung von acetyliertem Bromid und *symm.* Propionylphenylhydrazin im Rohr auf 100°. Das Reaktionsprodukt arbeitete man nach dem gewöhnlichen Schema auf und krystallisierte den gemischten Ester schließlich zweimal aus Alkohol um.

0.1686 g Sbst.: 0.1346 g AgBr.

C₁₈H₁₈O₂N₂Br₂. Ber. Br 34.0. Gef. Br 34.0.

Fettglänzende, bei 173—174° schmelzende Blättchen. Ziemlich leicht löslich in Chloroform und Benzol, etwas weniger in Eisessig, schwer in Äther, kaltem Alkohol und Ligroin.

Da der Körper auch in fein verteilt Zustand von wäßrigen Laugen nicht aufgenommen wird, muß ihm die obige Konstitution zukommen; eine Wanderung des Acetys zum β -ständigen Stickstoffatom hat also nicht stattgefunden.

Die Verseifung mit alkoholischer Lauge wurde in derselben Weise vorgenommen wie beim isomeren Ester und lieferte das *N₂-Propionat* vom Schmp. 164°. Der Propionsäure-Rest wird somit nicht durch abgespaltenes Acetyl verdrängt.

O-Benzoyl-N₂-propionat. Das benzoyierte Bromid ließ sich mit dem *symm. Propionylphenylhydrazin* durch 8-stündiges Kochen in toluolischer Lösung kondensieren. Das Produkt konnte ohne Schwierigkeit durch Umkristallisieren aus Alkohol gereinigt werden.

0.1836 g Sbst.: 0.1332 g AgBr.

C₂₃H₂₀O₂N₂Br₂. Ber. Br 30.1. Gef. Br 29.9.

Farblose Nadelchen vom Schmp. 176—177°. Ziemlich leicht löslich in Benzol, Chloroform und Eisessig, schwer in kaltem Alkohol, Äther und Ligroin.

Durch partielle Verseifung mit alkoholischem Alkali wurde das bei 219° schmelzende *N₂-Benzooxazin* gewonnen. Der schwere Benzoesäure-Rest wirft also den Rest der Propionsäure ebenso hinaus wie den der Essigsäure.

Önanthat des Dibrom-o-oxzybenzylbromids. Äquimolekulare Mengen Bromid und Önanthylechlorid, das aus Önanthylsäure und Thionylchlorid nach dem Verfahren von H. Meyer¹⁾ dargestellt worden war, erhitzte man im Ölbad 3 Stunden auf 160°, goß den heißen Kolbeninhalt in eine Schale, zerstörte noch vorhandenes Säurechlorid durch Verrühren mit Methylalkohol und ließ freiwillig eindunsten. Dabei erstarrte das am Boden liegende dunkle Öl rasch zu einem Krystallkuchen, den man auf Ton abpreßte und aus Methylalkohol unter Zusatz von Tierkohle umkristallisierte.

Lange, baarfeine, seidenglänzende, farblose Nadeln. Schmp. 41°. Leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Mitteln.

0.2358 g Sbst.: 0.2926 g AgBr.

C₁₄H₁₁O₂Br₃. Ber. Br 52.5. Gef. Br 52.8

N₂-Önanthat. Die eben beschriebene Önanthylverbindung wurde mit Bromid in benzolischer Lösung auf dem Wasserbade zur Umsetzung gebracht und das Reaktionsprodukt wie üblich verarbeitet.

Feine Nadelchen aus Benzol, die nicht ganz scharf bei 146—148° schmelzen. Leicht löslich in Chloroform und Eisessig, etwas weniger in Äther, schwer in kaltem Alkohol und Benzol, sehr schwer in Ligroin. Der Körper löst sich glatt und ohne Veränderung in wäßrigen Laugen; also ist bei der Kondensation das Önanthyl vom Sauerstoff zum Stickstoff gewandert.

¹⁾ Monatsh. f. Chem. 22, 417 [1901].

0.2444 g Sbst : 0.1930 g Ag Br.

$C_{20}H_{24}O_2N_2Br_2$. Ber. Br 33.1. Gef. Br 33.6.

Benzoylierung des N_a -Önanthats. Eine Reihe von Benzoylierungsversuchen bei denen Lösungen von Önanthat und Benzoylchlorid in Pyridin bei verschiedenen Temperaturen längere oder kürzere Zeit stehen gelassen wurden, ergab regelmäßig Produkte, die sich beim Eingießen in Schwefelsäure in amorphen weißen Flocken abschieden und nicht zur Krystallisation gebracht werden konnten. Auch blieben die Schmelzpunkte stets unscharf.

Als eines dieser Produkte, die sämtlich alkaliunlöslich waren, durch alkoholische Lauge verseift worden war, trat beim Ansäuern der Flüssigkeit der intensive Geruch der Önanthylsäure auf und der weiße Niederschlag erwies sich nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol als das bei 21° schmelzende N_a -Benzoat.

Da nach den bisherigen Erfahrungen nicht anzunehmen ist, daß etwa bereits bei der Benzoylierung in Pyridin der Benzoësäurerest das Önanthyl vom α -ständigen Stickstoffatom verdrängt, auch das rohe Benzoylierungsprodukt keineswegs nach Önanthylsäure roch, so spricht jener Verseifungsversuch dafür, daß erst unter dem Einfluß des Alkalis die Wanderung des Benzoyls und die Verdrängung des Önanthylsäure-Restes stattgefunden hat.

Versuche, einige andere gemischte Ester mit schweren Radikalen, in erster Linie das O -Önanthat- N_a -benzoat, darzustellen, sind vorläufig erfolglos geblieben.

Greifswald, Chemisches Institut.

39. C. Paal und Kurt Zahn: Über kolloidales Chlorkalium.

[Mitteilung aus dem Pharm.-chem. Institut der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 7. Januar 1909.)

In drei von dem einen¹⁾ von uns z. T. in Gemeinschaft mit G. Kühn²⁾ veröffentlichten Versuchsreihen wurde über Bildung und Eigenschaften des kolloidalen Chlornatriums berichtet, welches in Form mehr oder minder beständiger Organosole und Organogele bei der Umsetzung chlorsubstituierter Verbindungen (Chloreßigester, Chloraceton, Phenacylchlorid, Acetylchlorid, Sulfurylchlorid) auf die Natriumderivate des Malonsäureesters, Äthylmalonsäureesters und

¹⁾ Diese Berichte 39, 1436 [1906].

²⁾ Diese Berichte 39, 2859 [1906]: 41, 51 [1908].