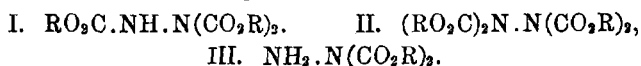


20. Otto Diels und Erich Borgwardt: Über die Darstellung der Tri- und Tetracarbonsäureester des Hydrazins und des *asymm.* Hydrazin-dicarbonssäureesters.

[Aus dem Chemischen Institute der Universität Kiel.]

(Eingegangen am 22. Dezember 1919.)

Die Ester der Hydrazin-monocarbonsäure¹⁾, $\text{NH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO}_2\text{R}$, und die der *symm.* Dicarbonssäure²⁾, $\text{RO}_2\text{C} \cdot \text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO}_2\text{R}$, sind bekannt und eingehend studiert worden. Dagegen existieren bis jetzt weder die Ester der Tricarbonssäure (I.), noch die der Tetracarbonsäure (II.), noch die der *asymm.* Dicarbonssäure (III.).



Der Wunsch, diese Lücke auszufüllen, erscheint schon aus dem Grunde begreiflich, weil ein näheres Studium dieser Verbindungen mancherlei neue und nicht uninteressante Umsetzungen verspricht. Außerdem aber knüpft sich an die Ester der Hydrazin-tetracarbonsäure (II.) noch die besondere Frage, ob sie sich den Gesetzmäßigkeiten unterordnen, die H. Wieland³⁾ und seine Mitarbeiter für die Beständigkeit resp. Unbeständigkeit ditertiärer Hydrazine aufgefunden haben, oder ob sie für die Dissoziation substituierter Hydrazine neue Gesichtspunkte bieten.

In der vorliegenden Mitteilung wird zunächst über die Darstellung der drei neuen Typen berichtet.

Für die Gewinnung des *asymm.* Hydrazin-dicarbonssäureesters (III.) schien sich im Imino-dicarbonssäureester, $\text{HN}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$, ein sehr geeignetes und leicht zugängliches Ausgangsmaterial zu bieten. Man durfte erwarten, in diese Verbindung leicht eine Nitrogruppe einführen und das entstehende Dicarboxäthyl-nitramid zum *asymm.* Dicarboxäthylhydrazin reduzieren zu können: $\text{NH}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2 \rightarrow \text{O}_2\text{N} \cdot \text{N}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2 \rightarrow \text{H}_2\text{N} \cdot \text{N}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$.

Allein die erste Stufe dieser Reaktionsfolge ließ sich auffallenderweise nicht realisieren, obgleich die ganz analoge Nitrierung des Urethans zum Nitro-urethan:



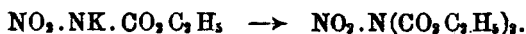
keine Schwierigkeiten bietet.

¹⁾ A. 288, 293 [1895]. B. 36, 745 [1903]. P. Gutmann: „Über den Hydrazin-monocarbonester“, Inaug.-Dissert. Heidelberg 1903.

²⁾ B. 27, 773 [1894].

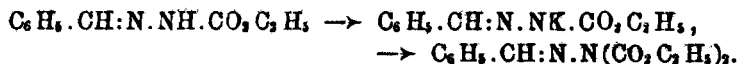
³⁾ A. 392, 127 [1912] und an anderen Stellen.

Dagegen gelang die Darstellung des Dicarboxäthyl-nitramids sehr glatt durch Umsetzung von Nitro-urethankalium mit Chlorkohlensäureester in Toluollösung:

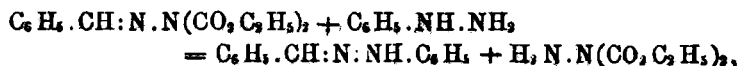


Auch die Reduktion des Nitramids zum *asymm.* Hydrazin-dicarbon-säureester verlief unter den verschiedensten Bedingungen resultatlos.

Dafür führte aber ein anderer, recht bequemer Weg zum Ziele. Er geht aus vom Benzal-hydrazin-monocarbonsäureester, dessen Kaliumsalz in siedendem Toluol mit Leichtigkeit zum entsprechenden Dicarbonsäureester umgewandelt werden kann:



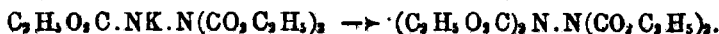
Der letztere liefert dann mit Phenylhydrazin *asymm.* Dicarboxäthyl-hydrazin:



eine ausgezeichnet krystallisierende und für synthetische Zwecke sehr brauchbare Substanz. Durch Behandlung mit Chlorkohlensäureester in ätherischer Lösung läßt sie sich in Hydrazin-tricarbonsäureester überführen:

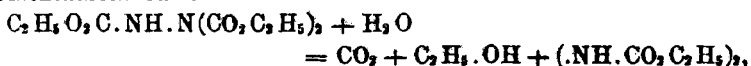


und dessen Kaliumsalz kann mit demselben Agens in Toluollösung zum Hydrazin-tetracarbonsäureester umgesetzt werden:

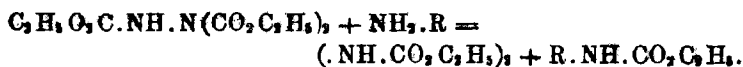


Zum Hydrazin-tricarbonsäureester kann man auch vom Monocarbonsäureester und vom Hydrazo-dicarbonsäureester gelangen, indem man die Natriumverbindungen dieser beiden Stoffe in ätherischer Suspension mit Chlorkohlensäureester zur Reaktion bringt. Die nähere Untersuchung der neu dargestellten Verbindungen steht noch aus, doch hat sich bereits bei flüchtiger Musterung herausgestellt, daß die eine der drei Estergruppen des Hydrazin-tricarbonsäureesters unter den verschiedensten Bedingungen, z. B. durch verdünnte Alkalien oder Amine, herausgespalten werden kann.

Im ersteren Falle entsteht Hydrazo-dicarbonsäureester neben kohlensaurem Salz:



im letzteren Falle wird neben Hydrazo-ester das entsprechende Urethan gebildet:



Die Untersuchung der beschriebenen Verbindungen ist im Gange.

Dicarboxäthyl-nitramid, $\text{O}_2\text{N.N}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$.

10 g nach der Methode von Thiele und Lachmann¹⁾ dargestelltes, möglichst fein gepulvertes Nitro-urethan-kalium werden mit 60 ccm Toluol und 6,3 g Chlorkohlensäure-äthylester 11 Stunden am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Das feinpulverige, schwere Kaliumsalz verwandelt sich dabei langsam in eine gelatinöse, lockere Masse, während die Flüssigkeit eine gelbe Farbe annimmt. Nachdem das Reaktionsgemisch erkaltet ist, wird filtriert, wobei man 5,8 g eines festen Produktes erhält, das neben Chlorkalium noch etwas unverändertes Kaliumsalz enthält, und aus dem Filtrate unter 18 mm Druck das Toluol abdestilliert, wobei die Temperatur bis auf 50° gesteigert wird. Das zurückbleibende, gelbgrün gefärbte Öl (7,6 g) wurde zur Analyse mehrmals im luftverdünnten Raume fraktioniert. Es siedet unter 14 mm Druck zwischen 115 und 117° (Badtemperatur 130—135°).

0.1761 g Sbst.: 0.2288 g CO_2 , 0.0733 g H_2O . — 0.1146 g Sbst.: 13.0 ccm N (15°, 756 mm).

$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_6\text{N}_2$. Ber. C 34.95, H 4.85, N 13.59.

Gef. » 35.44, » 4.66, » 13.33.

Versuche zur Reduktion des Dicarboxäthyl-nitramids.

1. Mit Zinkstaub in alkoholischer Lösung: 2 g des Nitramids werden in einem Gemisch von 12 ccm 95-proz. Alkohol und 8 ccm Wasser gelöst und zu der Lösung 10 g Zinkstaub hinzugefügt. Das Gemisch wird dann auf dem Wasserbade am Rückflußkühler vorsichtig erwärmt. Man beobachtet bald Gasentwicklung, Aufsieden des Alkohols und deutliche Ammoniak-Entwicklung. Man erwärmt, sobald die Reaktion nachläßt, noch eine Stunde zum Sieden, läßt abkühlen, filtriert und dunstet das Filtrat auf dem Wasserbade ein. Das zurückbleibende Öl, das nach kurzer Zeit krystallinisch erstarrt, liefert 1 g Imino-dicarbonsäureester. — Das Resultat ändert sich nicht, wenn man das Nitramid in verdünnter, alkoholischer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur 3 Stunden mit Zinkstaub schüttelt.

2. Mit Aluminium-amalgam: 2 g Dicarboxäthyl-nitramid werden zu einer Mischung von 30 ccm Äther, wenigen Tropfen Wasser und überschüssigem Aluminium-amalgam hinzugefügt. Das Reaktionsgemisch erwärmt sich alsbald bis zum Sieden des Äthers und eine lebhafte Wasserstoff-Entwicklung setzt ein; daneben entweichen nitrose Gase, die am Geruch und an der Blaufärbung von Jodkalium-Stärke-Papier erkannt werden. Nach

¹⁾ A. 288, 289 [1895].

Beendigung der Reaktion erhitzt man noch 2 Stunden am Rückflußkühler, dann wird filtriert und das Filtrat eingedunstet. Der Rückstand erstarrt zu einer strahligen Krystallmasse von Imino-dicarbonsäureester. — Wird der gleiche Versuch unter Eiskühlung angestellt, so tritt überhaupt keine Einwirkung auf das Nitramid ein.

3. Mit Zinnchlorür in ätherisch-salzsaurer Lösung¹⁾: Zu einer durch Kältemischung gekühlten Lösung von 20 g Zinnchlorür in 125 ccm absolutem, mit trockenem Salzsäuregas behandeltem Äther läßt man langsam eine Lösung von 2 g des Esters in 20 ccm absolutem Äther hinzutropfen. Nach ca. 20 Minuten beginnen sich kleine glänzende Krystallnadeln abzuscheiden. Man läßt noch 7 Stunden in der Kälte stehen, saugt dann ab und löst die abgeschiedenen Krystalle in einigen ccm Wasser. Durch Einleiten von Schwefelwasserstoff wird das erhaltene Doppelsalz entzinnat, hierauf filtriert und das Filtrat im Vakuum bei 12 mm Druck in einer Kohlensäure-Atmosphäre eingedampft. Die hierbei resultierenden Krystalle, deren Menge 0.2 g beträgt, sind leicht löslich in Wasser, reduzieren Fehlingsche Lösung schon in der Kälte und schmelzen unter Gasentwicklung bei 149—152°. Zur Identifizierung mit salzsaurem Hydroxylamin wurde die Substanz mit Benzophenon in das charakteristische Benzophenon-oxim übergeführt.

Aus der ätherisch-salzsaurer Mutterlauge ließ sich außer verharzten Stoffen nur noch eine kleine Quantität Imino-dicarbonsäureester isolieren.

Benzal-hydrazin-dicarbonsäurediäthylester,
 $C_6H_5 \cdot CH:N \cdot N(CO_2C_2H_5)_2$.

5 g Benzal-hydrazin-monocarbonsäureester werden in der 4—5-fachen Menge warmen Toluols gelöst und diese Lösung zu einer Suspension von 1.02 g Kaliumstaub in 25 ccm Toluol hinzugefügt. Das Metall reagiert sofort unter lebhafter Wasserstoff-Entwicklung mit dem Ester und es scheidet sich das Kaliumsalz als weiße, gequollene Masse aus. Die Temperatur muß während der Reaktion dauernd auf 70—80° gehalten werden, da sonst das Ausgangsmaterial wieder auskrystallisiert und die Einwirkung nicht vollständig ist. Zum Schluß erwärmt man noch auf dem Wasserbade 15 Minuten. Sodann läßt man unter gutem Umschütteln 2.8 g Chlorkohlensäure-äthylester zufließen und erwärmt wiederum $\frac{1}{2}$ Stunde auf dem Wasserbade. Man beobachtet deutlich eine Verflüssigung des Reaktionsgemisches; dieses färbt sich gelblich und wird vollkommen durchsichtig, indem das voluminöse Kaliumsalz verschwindet und an seine Stelle kolloidales Chlorkalium tritt. Von diesem wird abfiltriert; seine Menge beträgt 2 g.

¹⁾ B. 40, 2376 [1907].

Aus dem Filtrat wird im Vakuum bei 12 mm das Toluol bei 40° abdestilliert und das zurückbleibende Öl im Vakuum über Schwefelsäure einige Zeit sich selbst überlassen. Dort erstarrt es zu schwach gelb gefärbten, gut ausgebildeten Krystallprismen, deren Menge nach dem Abpressen auf Ton 4–5 g beträgt.

Zur Analyse wurde die Substanz mehrmals aus Äther umkrystallisiert.

0.1117 g Sbst.: 0.2413 g CO₂, 0.0595 g H₂O. — 0.1229 g Sbst.: 11.8 ccm N (20°, 745.8 mm).

C₁₃H₁₈O₄N₂. Ber. C 59.09, H 6.06, N 10.61.

Gef. » 58.92, » 5.96, » 10.98.

Die Verbindung, die in den meisten Lösungsmitteln sehr leicht löslich ist, sintert beim Erwärmen von etwa 37° ab und schmilzt bereits bei 38–39°.

asymm. Hydrazin-dicarbonsäure-diäthylester,
NH₂.N(CO₂C₂H₅)₂.

2 g der im vorhergehenden Abschnitt beschriebenen Verbindung werden in 15 ccm 50-proz. Alkohol gelöst und mit 0.52 g Phenylhydrazin auf dem Wasserbade am Rückflußkühler erhitzt. Nach etwa 5 Minuten trübt sich die Flüssigkeit, und es scheiden sich schwach gelbe Krystallnadeln aus, die sich nach und nach vermehren, bis sie die ganze Flüssigkeit breiartig erfüllen. Man erhitzt insgesamt 1/2 Stunde, läßt dann erkalten, filtriert die ausgeschiedenen Krystalle ab und wäscht sie mit 50-proz. Alkohol aus. Sie schmelzen nach dem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol bei 155° und bestehen aus Benzaldehyd-phenylhydrazon; ihre Menge beträgt 1.4 g. Das Filtrat wird im Vakuum bei 12 mm Druck fraktioniert. Als Vorlauf geht der Alkohol über, zwischen 130 und 140° erhält man 1–1 1/2 ccm eines gelblich gefärbten Öles, das zur weiteren Reinigung nochmals fraktioniert wurde. Es siedete dann unter 12 mm bei 138–139° und erstarrte nach kurzer Zeit zu langen, zu Drusen vereinigten, eigentümlich silberglänzenden Krystallprismen, die bei 29–30° schmelzen.

0.1602 g Sbst.: 0.2409 g CO₂, 0.0956 g H₂O. — 0.1244 g Sbst.: 17.9 ccm N (21°, 732.7 mm).

C₈H₁₂O₄N₂. Ber. C 40.91, H 6.82, N 15.91.

Gef. » 41.01, » 6.68, » 16.11.

Unter Atmosphärendruck läßt sich der *asymm.* Hydrazin-dicarbonsäureester nur unter Zersetzung destillieren. Die Hauptmenge geht bei 235–260° als farbloses, eigentümlich riechendes Öl über, aus dem sich alsbald etwas Hydrazo-dicarbonsäureester abscheidet. Im Destillierkolben verbleibt ein harziger, rotbrauner

Rückstand. Wird der *asymm.* Hydrazin-dicarbonsäureester in verdünnter Salzsäure gelöst und diese Lösung im Vakuum-Exsiccator über Natronkalk eingedunstet, so erhält man das sehr schön krystallisierende salzsaure Salz, das, aus Chloroform umkrystallisiert, bei 83.5° schmilzt. Es wurde zur Analyse über Phosphorpentoxyd im Vakuum bei 35° getrocknet. Hierbei verwittert es und zerfällt zu winzigen Krystallen, die bei 107—108° schmelzen.

0.1132 g Sbst.: 0.0774 g AgCl.

$C_6H_{13}O_4N_2Cl$. Ber. Cl 16.71. Gef. Cl 16.92.

o-Nitrobenzal-hydrazin-dicarbonsäure-diäthylester,

$C_6H_4(NO_2).CH:N.N(CO_2C_2H_5)_2$.

1.7 g *asymm.* Hydrazin-dicarbonsäureester werden in 2 ccm Alkohol gelöst und zu einer alkoholischen Lösung von 1.5 g *o*-Nitrobenzaldehyd hinzugefügt. Man erwärmt das Gemisch bis zum Aufsieden und dunstet sodann den Alkohol im Exsiccator ab. Dabei hinterbleiben 3 g eines rotbraunen Öles, das beim Anreiben zu einer orangefarbenen Krystallmasse erstarrt. Diese ist in Äther, Alkohol, Aceton, Chloroform und Acetonitril leicht, recht schwer dagegen in Petroläther löslich. Zur Analyse wurde die Substanz mehrmals aus absolutem Äther umkrystallisiert und die erhaltenen, schwach gelb gefärbten Krystalle über Schwefelsäure im Vakuum getrocknet.

0.1294 g Sbst.: 0.2835 g CO_2 , 0.0554 g H_2O . — 0.1206 g Sbst.: 14.3 ccm N (19°, 746 mm).

$C_{13}H_{15}O_6N_2$. Ber. C 50.49, H 4.86, N 18.59.

Gef. „ 50.27, „ 4.79, „ 18.61. —

Der Schmelzpunkt der Verbindung liegt bei 26—27°.

Überführung des *asymm.* Dicarboxäthyl-hydrazins in Hydrazin-tetracarbonsäureester, $(C_2H_5OOC)_2N.N(COOC_2H_5)_2$.

10 g *asymm.* Hydrazin-dicarbonsäureester werden in 40 ccm absolutem Äther gelöst und 3.1 g Chlorkohlensäure-äthylester auf einmal hinzugesetzt. Das Reaktionsgemisch erwärmt sich alsbald, und nach etwa 20—25 Minuten ist die Umsetzung beendet. Das Reaktionsgemisch wird dann in einer Kältemischung gekühlt und von dem ausgeschiedenen Salz — dessen Menge 6 g beträgt und das aus dem salzsauren Salz des Dicarboxäthyl-hydrazins besteht — abfiltriert. Das Filtrat wird eingedampft, der ölige Rückstand, aus dem sich noch eine kleine Menge des salzsauren Salzes abscheidet, mit 10 ccm Äther aufgenommen und mit wenig Wasser durchgeschüttelt. Hierauf wird die ätherische Schicht sehr sorgfältig mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet, filtriert, der Äther abgedampft und der Rückstand — ein

bräunliches Öl, das in einer Menge von 4.9 g erhalten wurde — im Vakuum destilliert. Die Hauptmenge — nahezu reiner Hydrazin-tricarbonsäureester — geht unter 5–6 mm Druck bei etwa 180–185° als wasserhelle, dickliche, geruchlose Flüssigkeit über.

Für die weitere Verarbeitung erweist sich aber eine solche Destillation als überflüssig. Es werden daher 4.9 g des öligen Rohproduktes in 8 ccm Toluol gelöst und diese Flüssigkeit zu einer Suspension von 0.8 g Kaliumstaub in Toluol hinzugefügt. Anfangs beobachtet man eine ziemlich träge Wasserstoff-Entwicklung, die aber beim gelinden Erwärmen lebhaft wird, wobei sich das Kalium zu einer gelatinösen, hellbräunlich gefärbten Masse umsetzt. Nach 25 Minuten werden zu dem noch warmen Reaktionsgemisch 2.2 g Chlorkohlensäure-äthylester unter Umschütteln tropfenweise hinzugefügt, wobei man sehr bald eine deutliche Verflüssigung des Reaktionsgemisches beobachtet. Man erhitzt nochmals zum Sieden und filtriert. Das auf dem Filter verbleibende, bräunliche Salz besteht in der Hauptsache aus Chlorkalium neben einer geringen Menge von Hydrazo-dicarbonsäureester. Vom Filtrat wird zuerst das Toluol im Vakuum abdestilliert und das zurückbleibende, gelbgefärbte Öl fraktioniert. Man erhält dabei zunächst einen unbeträchtlichen Vorlauf, aus dem noch eine sehr kleine Menge Hydrazo-dicarbonsäureester auskristallisiert. Die Hauptmenge geht unter 0.65 mm bei 145–146° als farblose, lichtbrechende und zähflüssige Öl über.

0.1408 g Sbst.: 0.2326 g CO₂, 0.0812 g H₂O. — 0.1691 g Sbst.: 14.0 ccm N (9°, 756.5 mm).

C₁₂H₂₀O₈N₂. Ber. C 45.00, H 6.25, N 8.75.

Gef. „ 45.06, „ 6.45, „ 9.93.

Hydrazin-tricarbonsäure-triäthylester,



10 g Hydrazin-monocarbonsäure-äthylester werden mit 150 ccm absolutem Äther am Rückflußkühler bis zur Lösung erhitzt. Hierauf werden 2.3 g Natriumdraht hinzugefügt und die Flüssigkeit weiter erwärmt. Das Metall setzt sich alsbald unter lebhafter Wasserstoff-Entwicklung mit dem Ester um und überzieht sich mit einer weißen Kruste, die hin und wieder durch kräftiges Schütteln des Kolbens vom Draht entfernt wird. Nach etwa 5 Stunden ist die Reaktion beendet, das Natrium verschwunden und an seine Stelle ein flockiges, weißes Pulver getreten. Man läßt etwas abkühlen und setzt dann 12 ccm Chlorkohlensäure-äthylester unter lebhaftem Umschütteln hinzu, wobei jeder hinzuffließende Tropfen starkes Aufsieden des Äthers verursacht. Nachdem die gesamte Menge des Esters eingetragen ist,

überläßt man das Reaktionsgemisch einige Zeit sich selbst, filtriert dann und wäscht das auf dem Filter zurückbleibende Salz mit absolutem Äther aus. Wird aus dem Filtrate der Äther abdestilliert, so hinterbleibt ein ziemlich dickflüssiges, farbloses Öl, aus dem beim Kühlen mit Eis eine geringe Menge eines in langen, farblosen Krystallen sich abscheidenden Stoffes ausfällt. Man fügt 15 ccm absoluten Äther hinzu und filtriert. Wird dann der Äther verdampft und der Rückstand im Vakuum destilliert, so geht die Hauptmenge unter geringer Zersetzung bei 9 mm zwischen 184° und 186° als wasserklare, ölige, stark lichtbrechende Flüssigkeit über. Die Ausbeute beträgt 8 g.

0.2451 g Sbst.: 0.3945 g CO₂, 0.1376 g H₂O. — 0.1111 g Sbst.: 10.4 ccm N (17°, 752.2 mm).

C₉H₁₆O₆N₂. Ber. C 43.55, H 6.45, N 11.29.

Gef. » 43.90, » 6.28, » 10.90.

0.2953 g Sbst. gaben in 22.25 g Eisessig 0.200⁰ Depression, 0.2222 g Sbst. in 16.02 g Benzol 0.254⁰ Depression, 0.2452 g Sbst. in 27.52 g Phenol (Eykman) 0.290⁰.

C₉H₁₆O₆N₂. Ber. M 248. Gef. M 259, 268, 234.

Der auf dem Filter zurückgebliebene Rückstand wird zur Entfernung des gebildeten Chlornatriums mit wenig eiskaltem Wasser verrieben und der Rest aus siedendem Wasser umkrystallisiert. Er erscheint daraus in prächtigen, langen Krystallnadeln, die bei 131° schmelzen und sich ebenso, wie die aus dem Öle abgeschiedenen Krystalle als identisch mit Hydrazo-dicarbonssäureester erweisen. Die Ausbeute an diesem Produkte beträgt 9'g.

Spaltung des Hydrazin-tricarbonssäureesters in Hydrazo-dicarbonssäureester und Kohlensäure.

Werden 2 g Hydrazin-tricarbonssäureester mit 11 ccm einer 10-proz., wäßrigen Kalilauge geschüttelt, so mischen sich die beiden Flüssigkeiten unter geringer Erwärmung mit einander, und bald erstarrt das Gemisch zu einem Krystallbrei. Die abgeschiedenen Krystalle, deren Menge 1.6 g beträgt, erweisen sich als reiner Hydrazo-dicarbonssäureester. Man saugt von ihnen scharf ab und dunstet das Filtrat im Vakuum über Schwefelsäure ein. Dabei bleiben 1.3 g eines grobkrySTALLINISCHEN Salzes zurück, das aus Kaliumcarbonat besteht.

Spaltung des Hydrazin-tricarbonssäureesters mit Dipropylamin in Hydrazo-dicarbonssäureester und Dipropylurethan.

10 g Hydrazin-tricarbonssäureester werden mit 5 g Dipropylamin bis zur Mischung durchgeschüttelt und die Reaktionsflüssigkeit sich

selbst überlassen. Etwa nach 2 Tagen beginnt die Abscheidung von Krystallen, und nach weiteren 7 Tagen ist die ganze Flüssigkeit von Krystallen durchsetzt. Nun wird filtriert, die ausgeschiedene Substanz (4.3 g) mit dem zu erwartenden Hydrazo-dicarbonssäureester identifiziert und das Filtrat im Vakuum bei 10 mm fraktioniert. Als Vorlauf geht eine geringe Menge Dipropylamin über; die Hauptmenge siedet bei 83° und liefert etwa 5.5 g einer wasserklaren, angenehm nach Gewürznelken riechenden Flüssigkeit. Zur Analyse wurde die Substanz nochmals im Vakuum destilliert. Sie gab auf Dipropylurethan stimmende Zahlen:

0.2042 g Sbst.: 0.4642 g CO₂, 0.1992 g H₂O. — 0.2567 g Sbst.: 18.1 ccm N (20°, 752 mm).

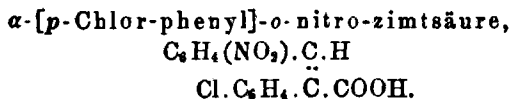
C₉H₁₉O₂N. Ber. C 62.43, H 10.98, N 8.09.
Gef. » 62.00, » 10.92, » 8.12.

21. Paul Nylén: Synthese des 3.10-Dichlor-phenanthrens.

(Eingegangen am 2. Dezember 1919.)

Auf Veranlassung des Hrn. Privatdozenten Dr. Håkan Sandqvist und nach seinem Entwurf habe ich das 3.10-Dichlor-phenanthren synthetisch dargestellt, um dadurch die genauere Konstitutionsermittlung einiger von Sandqvist und anderen dargestellten Phenanthren-Derivate zu ermöglichen.

Von *o*-Nitro-benzaldehyd und [*p*-Chlor-phenyl]-essigsäure ausgehend, stellte ich zunächst nach Pschorr die 3-Chlor-phenanthren-10-carbonsäure dar, deren Carboxylgruppe nach Curtius gegen die Aminogruppe ausgetauscht wurde; letztere wurde dann nach Sandmeyer gegen Chlor ausgewechselt, wodurch das 3.10-Dichlor-phenanthren entstand. Dieses war von dem von Sandqvist und Hagelin¹⁾ auf anderen Wegen erhaltenen I-10.3(6)-Dichlor-phenanthren verschieden, dagegen mit dem II-10.3(6)-Dichlor-phenanthren identisch.



Als Ausgangsmaterial dienten *o*-Nitro-benzaldehyd und [*p*-Chlor-phenyl]-essigsäure; die letztere wurde aus *p*-Chlor-benzylchlorid nach den Angaben von Walzher und Wetzlich²⁾ gewonnen.

¹⁾ B. 51, 1515 [1918].

²⁾ J. pr. [2] 61, 187 [1900].