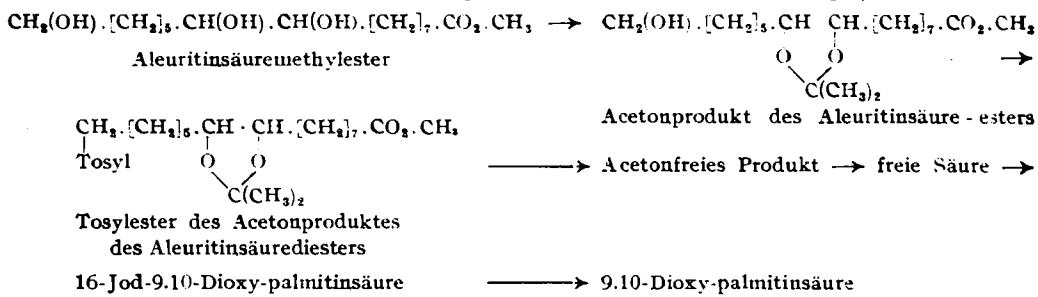


125. Werner Nagel und Willi Mertens:
Zur Kenntnis des Schellacks, XIII. Mitteil.*): Die Überführung der
Aleuritinsäure in Hexadecensäure.

[Aus d. Abteil. für Elektrochemie d. Siemens & Halske A.-G.]
 (Eingegangen am 6. Mai 1941.)

In verschiedenen Arbeiten¹⁾ ist die Konstitution der aus dem Schellackreinharz in einer Ausbeute von etwa 30% erhaltenen Aleuritinsäure erkannt und bewiesen worden. Sie ist durch Oxydation in Abbauprodukte übergeführt worden, die sich nur erklären ließen, wenn man die Ausgangssubstanz als 9.10.16-Trioxy-palmitinsäure ansah. Die endständige Hydroxylgruppe ist auch bereits weiter oxydiert und so die 9.10-Dioxy-hexadecan-disäure (1.16) erhalten worden; nunmehr wurde angestrebt, diese endständige, also primäre Gruppe (sie erwies sich infolge ihrer leichten Veränderlichkeit und ihrer Kondensationsneigung zu amorphen Derivaten immer als Störfaktor) durch Überführen in die Methoxygruppe festzulegen und die in 9.10-Stellung befindlichen vizinalen Hydroxylgruppen unter Bildung einer Doppelbindung zu entfernen. Im Verlaufe der Versuche aber ergab sich, daß es durchaus möglich ist, über das Jodderivat die endständige Hydroxylgruppe durch Wasserstoff zu ersetzen und so nach Einführung der Doppelbindung zu einer Hexadecensäure zu kommen, die aus einer in größerer Menge leicht darstellbaren, gut zu reinigenden, einheitlichen und fettfremden Substanz auf übersichtliche Weise hergestellt war. Dies erschien als erstrebenswertes Ziel, da die bei derartigen Stoffen übliche Darstellung aus Fetten gewisse Bedenken nicht ausschloß. Es wurde also nach Darstellung einer 16-Methoxy-9.10-dioxy-palmitinsäure dieser Weg verlassen und eine 9.10-Dioxy-palmitinsäure auf folgende Weise hergestellt: Die am Kohlenstoffatom 16 befindliche Hydroxylgruppe ließ sich durch Behandeln mit Toluolsulfochlorid tosylieren; durch Erwärmen mit Jodkalium in wasserfreiem Aceton trat Ersatz durch Jod ein, und in diesem nicht isolierten Jodderivat wurde mit Zink und Eisessig Jod durch Wasserstoff ersetzt. Natürlich konnte diese Reaktionsfolge nur vorgenommen werden, nachdem die vizinalen Hydroxylgruppen geschützt waren, was sich durch Darstellung eines Acetonederivates leicht bewirken ließ. Ferner ist es ratsam, an Stelle der freien Aleuritinsäure ihren Methylester zu nehmen.

Der Reaktionsmechanismus gestaltet sich demnach wie folgt²⁾:



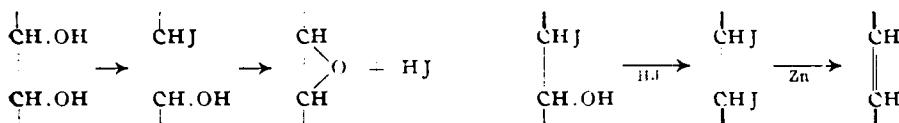
^{*)} XII. Mitteil.: B. 72, 985 [1939].

¹⁾ Wiss. Veröff. a. d. Siemenskonzern 1, 178 [1921]; B. 60, 605 [1927]; 69, 2050 [1936].

²⁾ Von besonderer Wichtigkeit war es, die relativ geringen Reste eines jodhaltigen Körpers aus der Dioxy-palmitinsäure zu entfernen, was schließlich nur so gelang, daß durch Kochen mit Kaliauge Überführung in ein jodfreies, vermutlich hydroxylhaltiges Produkt erzielt wurde, das sich durch Umkristallisieren abtrennen ließ.

Dieser Weg sollte auch zur Darstellung einer Monooxy-palmitinsäure beibehalten werden, wobei, da sowohl die 9- wie auch die 10-Hydroxylgruppe ersetzt werden konnte, mit Gemischen zu rechnen war. Wasserabspaltung aus dieser Säure mußte dann die gesuchte Hexadecensäure liefern, wobei erneut, je nach der Abspaltung zu Kohlenstoffatom 9 oder 11 hin, Isomerenbildung zu erwarten war.

Es ergab sich aber, daß diese mühsame Darstellungsweise überflüssig und die Befürchtung grundlos waren, da sich schon bei dem Versuche der Überführung der Dioxsäure in das Monooxyprodukt der Ester der Hexadecensäure in 50-proz. Ausbeute bildete. Die Erklärung für die zunächst un durchsichtige Reaktion ergibt sich zwanglos, wenn man die Stufe (Dioxystufe), auf der die Bildung stattfindet, berücksichtigt. Der Hexadecensäureester bildet sich nämlich, wenn man den Tosylrest durch Jod ersetzt; danach ist das Überspringen der Monooxystufe klar und die ganze Reaktion folgendermaßen zu formulieren.



Es bildet sich also, wie ganz normal ist, zunächst das Jodmonooxydprodukt. Dieses ist aber sehr unbeständig und spaltet Jodwasserstoff ab, der nun seinerseits wieder auf die Jodmonooxyverbindung unter Bildung eines Dijodproduktes einwirkt, das bei der nachfolgenden Behandlung mit Zink das Halogen unter Bildung einer Doppelbindung abgibt. Ein gewisser Beweis für die Richtigkeit dieser Annahme ist darin zu sehen, daß, wie erwartet, in ansehnlicher Menge die Äthylenoxydverbindung entsteht; diese ist zwar gut krystallisiert, besitzt aber so ungünstige Löslichkeitsverhältnisse und polymerisiert sich so leicht, daß es uns trotz größter Mühe nicht gelungen ist, sie analysenrein zu bekommen.

Versuche zur Konstitutionsbestimmung der neuen Säure durch Ozonisation und Identifizierung der Spaltprodukte brachten nicht die gewünschte Klarheit. Bei der Behandlung mit Ozon entstand ein unentwirrbares Gemisch verschiedenartiger Stoffe, von denen sich keine in analysenreinem Zustande abscheiden ließ. Nach mehreren ebenso vergeblichen Versuchen lieferte schließlich die alkalische Oxydation mit Kaliumpermanganat eine krystallisierte Säure, die sich durch den Mischschmelzpunkt und sonstige Eigenschaften als identisch mit der Dioxy-palmitinsäure erwies, von welcher ausgegangen worden war. Es war also nicht, wie erwartet, Spaltung eingetreten, die zu der leicht zu charakterisierenden Azelainsäure hätte führen müssen, sondern Anlagerung von Hydroxylgruppen unter Regeneration der Ausgangssubstanz.

Dadurch gewann die Ermittlung der Konstitution dieser Dioxy-palmitinsäure an Bedeutung. Durch Überjodsäure oder Bleitetraacetat konnte zwar eine Spaltung erzwungen werden, aber die einzelnen Bruchstücke ließen sich nur am Geruch erkennen, jedoch nicht charakterisieren (erwartet wurden Oenanthaldehyd und Azelainsäurehalbaldehyd). Deswegen wurde mit einem etwas kräftiger wirkenden Oxydationsmittel gearbeitet, und es gelang bei

Verwendung von Silberoxyd, die sich bildende Oenanthäure durch den Stickstoffgehalt ihres Amids und die gleichzeitig entstehende Azelainsäure durch Titration zu kennzeichnen. Damit war die Struktur der Dioxyplamitinsäure und der Hexadecensäure bewiesen; die beiden vizinalen Hydroxylgruppen der erstgenannten stehen an Kohlenstoffatomi 9 und 10 und zwischen diesen Stellen die Doppelbindung.

Im Ablauf der beschriebenen Reaktionsfolge wird die neue Hexadecensäure als Methylester erhalten. Es war aber zum Vergleich mit auf anderem Wege erhaltenen Säuren wünschenswert, die Säure selbst und ihr Bromid zu untersuchen. Beide ließen sich ohne Schwierigkeiten gewinnen. Die Säure zeigte den erwarteten Neutralisations- und Analysenwert; sie ist krystallisiert und besitzt den Schmp. 33°. Auf Grund der Angaben in Beilsteins Handbuch der organischen Chemie³⁾ sowie in Ad. Grün „Analyse der Fette und Wachse“ (1. Auflage) könnte sie also identisch sein mit Hypogäasäure (auch gibt Grün an, daß sich bei der Hypogäasäure die Doppelbindung in zentraler Stellung befindet, während Beilstein die Lage der Doppelbindung offen läßt).

Wenn wir trotzdem eine Identität mit der natürlichen Hypogäasäure — deren Existenz bzw. Vorkommen im Erdnuß- und Maisöl übrigens von manchen Autoren behauptet, von anderen aber ebenso energisch bestritten wird — nicht für bewiesen halten, so stützen wir uns auf die veröffentlichten Ergebnisse der Oxydation der natürlichen Säure. Es wird in Beilsteins Handbuch⁴⁾ ausdrücklich angeführt, daß die Hypogäasäure eine Dioxyäure vom Schmp. 115° liefere, während wir nur die Oxypalmitinsäure vom Schmp. 89—90° erhielten. Nun könnte ja der Verlauf der Oxydation, wie man es z. B. bei der Dioxystearinsäure aus Ölsäure und einigen anderen ungesättigten Säuren beobachtet hat, zu hoch und tief schmelzenden Produkten bzw. zu *cis-trans*-isomeren Stoffen führen; um das zu entscheiden, müßte ein Identitätsvergleich mit natürlicher Hypogäasäure vorgenommen werden, wenn deren Vorkommen nicht fraglich wäre. Das Bromid deutet übrigens auch darauf hin, daß Hypogäasäure vorliegen könnte. Sein Schmelzpunkt stimmt ungefähr mit dem von Grün angegebenen überein. Aber auch dieser Beweis ist nicht schlüssig, da die Löslichkeitsverhältnisse des Bromids eine nur sehr unvollkommene Reinigung gestatteten.

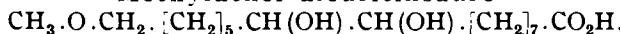
Neben der festen Hexadecensäure entsteht bei der Darstellung noch eine ölige Hexadecensäure, die sich beim Umkristallisieren der Hexadecen-(9)-säure-(1) aus Petroläther in den Mutterlaugen anreichert. Durch Oxydation mit alkalischem Kaliumpermanganat konnte eine krystallisierte Säure daraus erhalten werden, die nach mehrmaligem Umkristallisieren ihren Schmelzpunkt nicht mehr änderte. Molekulargewicht, Analysenzahlen, Schmelzpunkt und Löslichkeit stimmten mit einer Dioxyplamitinsäure überein, die bei Kaliumpermanganatoxydation einer Hexadecensäure aus Tran erhalten wurde. Auch die untersuchten Eigenschaften der ungesättigten Säure selbst sprechen dafür. Das Mengenverhältnis, in dem diese neue Säure zur Hexadecen-(9)-säure-(1) steht (etwa 1 : 1), läßt es als möglich erscheinen, daß eine zum folgenden Kohlenstoffatomi in entgegengesetzter Richtung stattfindende Wasserabspaltung ihre Entstehung verursachte.

³⁾ Bd. II, S. 461.

⁴⁾ Bd. III, S. 406 (Schröder, A. 143, 36).

Beschreibung der Versuche.

Methyläther-aleuritinsäure



5 g Aleuritinsäuremethylester werden in 60 ccm reinem Aceton aufgeschämmmt und 0.6 ccm konz. Schwefelsäure zugesetzt. Der Ansatz bleibt 1 Stde. verschlossen stehen, dann wird durch feinst gepulvertes Natriumcarbonat der größte Teil der Schwefelsäure neutralisiert. Filtrieren, Eindampfen des klaren Filtrats, Aufnehmen des Rückstandes mit einem Gemisch von Äther und Petroläther, Eindampfen der Lösung. Der acetonierte Ester wird als Öl in fast quantitativer Ausbeute erhalten.

3 g des Öles werden in 5 ccm absol. Pyridin gelöst, 2 g Tosylchlorid hinzugefügt und so lange geschüttelt, bis alles in Lösung gegangen ist. Stehenlassen bei Zimmertemperatur 3—5 Stdn. Allmähliches Erstarren des Kolbeninhaltes durch Ausscheidung von Pyridinhydrochlorid. Eingießen des Reaktionsgemisches in Wasser. Aufnahme in Äther-Petroläthergemisch (1:1). Ausschütteln der Lösung mit Wasser, dann verd. Schwefelsäure und schließlich wäßriger Kalilauge. Trocknen, Eindampfen und Aufbewahren im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure. Der so dargestellte Tosylester ist ein zähes Öl, er wird in fast quantitativer Ausbeute erhalten.

5 g Tosylester werden in 20 ccm Methylalkohol, in denen 500 mg Na gelöst sind, gegeben und am Rückflußkühler unter gelegentlichem Umschütteln in einem Bade auf 70—75° erwärmt (die Mischung ist bald mit Krystallen von Natriumtoluolsulfonat durchsetzt und neigt deshalb sehr zum Stoßen). Nach 1 Stde. Eingießen des Ansatzes in 60 ccm Wasser, dem die doppelte Menge, die zum Verseifen des Esters nötig wäre, an Natronlauge zugesetzt ist. Es scheidet sich ein Öl aus, das aber beim Erwärmen der Mischung bald in Lösung geht. Eindampfen bis zum Verschwinden des Methylalkohols. Neutralisieren (kongosauer), Verreiben des Rückstandes in Wasser und erneutes Erwärmen und Abkühlen. Das Öl erstarrt allmählich und kann aus Essigester umkrystallisiert werden. Mikroskopische Nadelchen. Schmp. 76°. Ausb., bezogen auf Aleuritinsäuremethylester, 80%.

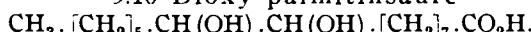
17.4 mg Sbst.: 2.72 ccm n_{40} -KOH. — 5.432 mg Sbst.: 12.750 mg CO_2 , 5.160 mg H_2O . — 3.328 mg Sbst.: 2.380 mg AgJ.

$\text{C}_{17}\text{H}_{34}\text{O}_5$. Ber. C 64.09, H 10.77, Mol.-Gew. 318.3, OCH_3 9.7.
Gef. „ 64.11, „ 10.64, „ 320.0, „ 9.5.

Der Methylester wird nach der Fischer'schen Methode hergestellt. Kleine Nadeln, Schmp. 65°. Umkrystallisieren aus Benzol + Benzin (1:1).

4.743 mg Sbst.: 11.325 mg CO_2 , 4.550 mg H_2O . — 3.732 mg Sbst.: 4.610 mg AgJ.
 $\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}_5$. Ber. C 65.0, H 10.92, OCH_3 16.66. Gef. C 65.2, H 10.75, OCH_3 16.32.

9.10-Dioxy-palmitinsäure



12 g Aleuritinsäuremethylester werden, wie im vorigen Beispiel angegeben, in das Acetonprodukt und dieses in den 16-Tosylester übergeführt. Man erhält 17 g nicht weiter zu reinigenden Rückstand, der in 100 ccm reinem Aceton gelöst wird. Zugabe von 7 g fein gepulvertem wasserfreien Natriumjodid, Erwärmen am Rückflußkühler auf etwa 70° während mehrerer Stunden (Ausscheidung von toluolsulfonsaurem Natrium), Eingießen in Wasser und Ausschütteln mit Petroläther, Trocknen und Ab-

dampfen. Der Rückstand beträgt etwa 16 g. Das Jod wird durch Erwärmen mit Zink und Schwefelsäure entfernt, wobei man die Temperatur aber nur bis dicht unterhalb des Siedepunktes ansteigen läßt. Erkaltenlassen (infolgedessen Erstarren der Flüssigkeit), Erwärmen mit viel überschüssiger 3-n. Kalilauge auf 100° (4—5 Stdn.), Ausfällen mit Schwefelsäure. Ausb. 8 g trocknes Produkt (etwa 75% d. Th.). Umkristallisieren aus Benzol; das klare, heiße Filtrat wird mit 5 ccm Äthylalkohol versetzt (um die gebildeten Oxyprodukte in Lösung zu halten). Die reine 9,10-Dioxy-palmitinsäure scheidet sich in Schuppenform, Schmp. 89—90°, ab.

4.705 mg Sbst.: 11.495 mg CO₂, 4.680 mg H₂O.

C₁₈H₃₂O₄. Ber. C 66.60, H 11.19. Gef. C 66.66, H 11.13.

Hexadecen-(9)-säure-(1)-methylester
CH₃·[CH₂]₅·CH:CH·[CH₂]₇·CO₂·CH₃.

3.5 g Dioxypalmitinsäuremethylester werden in 7 ccm trockuem Pyridin gelöst und mit 2,5 g Tosylchlorid versetzt. Stehenlassen während 24 Stdn., Fällen mit Wasser, Aufnehmen des sich abscheidenden Öles in Methylenchlorid, Ausschütteln der Lösung nacheinander 2-mal mit 3-n. Schwefelsäure, mit Wasser, mit 2-n. Kalilauge, Trocknen und Abdampfen des Methylenchlorids. Ausb. 5 g Tosylester. Der Tosylester ist ein zähes Öl, das sofort weiterverarbeitet wird.

Lösen in 30 ccm reinem Aceton und 5-stdg. gelindes Kochen mit 2 g feingepulvertem, wasserfreiem Natriumjodid (Dunkelfärbung der Lösung, Ausscheidung von Natriumtoluolsulfonat, heftiges Stoßen). Eingießen des Ansatzes in reichlich Wasser, Aufnehmen mit leichtsiedendem Petroläther und Ausschütteln mit alkalisch gemachtem Wasser. Nach dem Abtrennen der wässr. Schicht scheiden sich nach etwa 15—20 Stdn. derbe Krystalle aus (Eine u. U. zwischen Petroläther und Wasser befindliche ölige Schicht wird gesondert abgetrennt. Das Öl erstarrt allmählich und liefert ein mit den Krystallen identisches Produkt in einer Menge von etwa 1 g). Mehrfache Analyse dieses Stoffes ergab etwa 61.6% C und 7.67% H.

Die von den Krystallen abfiltrierte Petrolätherlösung wird eingedampft. Rückstand 2.7 g Öl. Lösen des Öls in 20 ccm Eisessig, Zugabe von 2 ccm H₂O und 3 g Zinkpulver, 24-stdg. Stehenlassen, dann Kochen unter Rückfluß, Verdünnen mit viel H₂O, Aufnehmen mit leichtsiedendem Petroläther, Ausschütteln mit Wasser und Konzentrieren des Petroläthers, Stehenlassen, Abfiltrieren der sich ausscheidenden Krystalle (diese Krystalle erwiesen sich als Palmitinsäure, die durch die reduzierende Wirkung des Wasserstoffes auf Hexadecensäure entstanden war), Einengen des Filtrats, Verestern mit methylalkohol. Salzsäure, Vakuumdestillation des zurückgebliebenen Öls. Der Ester ist ein wasserhelles Öl vom Sdp.₁₅ 181—183°.

5.152 mg Sbst.: 14.300 mg CO₂, 5.470 mg H₂O.

C₁₇H₃₂O₂. Ber. C 76.0, H 12.02. Gef. C 75.7, H 11.88.

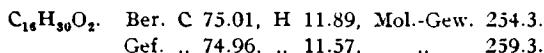
d₄²⁰: 0.8832, n_D²⁰: 1.45141. Ber. Mol.-Refr. 81.78. Gef. Mol.-Refr. 81.79.

Durch Tetranitromethan wird die Substanz stark angefärbt.

Die zugrunde liegende Hexadecen-(9)-säure-(1) wird durch Verseifen des Esters mit der doppelten Menge 2-n. Kalilauge, als der Theorie entspricht, erhalten. Das entstandene Kaliumsalz bildet beim Erkalten der Lösung eine feste Gallerte, die mit einem Gemisch von überschüssiger verd. Schwefelsäure und Petroläther kräftig durchgeschüttelt werden muß (ohne

Petroläther erfolgt nur sehr langsame Zersetzung). Aus der Petrolätherlösung wird die Hexadecensäure durch Ausfrieren bei -20° und Absaugen erhalten. Die Ausbeute hängt von der Ausfriertemperatur ab, normalerweise beträgt sie 50%. Schmp. 33°.

5.263 mg Sbst.: 14.460 mg CO₂, 5.440 mg H₂O. — 14.0 mg Sbst.: 2.70 ccm *n*₅₀-Kalilauge.



Die Säure reagiert stark ungesättigt und liefert ein festes Brom anlagerrungsprodukt vom Schmp. etwa 30°, in allen organischen Lösungsmitteln leicht löslich. Dibrompalmitinsäure nach Grün, Schmp. 29° (S. 329).

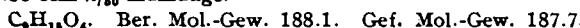
Oxydation der 9,10-Dioxy-palmitinsäure.

Bei Einwirkung von Überjodsäure oder Bleitetraacetat tritt sofort der Geruch nach Oenanthol auf, ohne daß es gelungen wäre, diese Substanz aus der Mischung der übrigen Oxydationsprodukte abzutrennen; besser arbeitet man mit Silberoxyd.

600 mg 9,10-Dioxy-palmitinsäure, 20 ccm thiophenfreies Benzol und 10 g Silberoxyd werden zum gelinden Sieden erwärmt. Absaugen nach 6 Stdn., Waschen des Rückstandes mit Benzol (das Benzol des Filtrats und die Waschflüssigkeit werden vereinigt und zur Sicherheit eingedampft; gewöhnlich hinterlassen sie keinen Rückstand).

Die im Niederschlag als Silbersalz vorliegenden Säuren werden mit Kalilauge herausgelöst, gründlich nachgewaschen, die Lösung eingeengt und mit verd. Schwefelsäure versetzt (kongosauer). Es scheidet sich ein Säuregemisch ab, das, mehrmals mit niedrigsiedendem Petroläther extrahiert, in einen darin löslichen und einen nichtlöslichen Stoff zerlegt werden kann. Letzterer wird aus Wasser umkristallisiert und zeigt dann den Schmp. 106°. Mit Azelainsäure gibt er bei der Schmelzpunktsprobe keine Erniedrigung

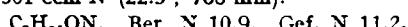
11.2 mg Sbst.: 5.86 ccm *n*₅₀-Kalilauge.



Die in Petroläther gelöste Säure wird durch Einengen der Lösung gewonnen und mit Thionylchlorid in das Chlorid und dieses durch Eintröpfen in überschüssige wäßrige NH₃-Lösung in das Amid übergeführt. Die sich bildenden Krystalle werden aus Wasser umkristallisiert und zeigen dann mit Oenanthssäureamid keine Schmelzpunkts-Erniedrigung. Schmp. 95—96°.

Aus 600 mg Dioxy-palmitinsäure wurden 250 mg Azelainsäure und 30 mg Oenanthssäureamid erhalten.

3.134 mg Sbst.: 0.301 ccm N (22.5°, 768 mm).



Oxydation der Hexadecen-(9)-säure-(1).

100 mg Hexadecensäure werden in 0.4 ccm 30-proz. wäßr. Kalilauge gelöst, 10 ccm H₂O hinzugegeben und allmählich mit einer Lösung von 160 mg Kaliumpermanganat in reichlich Wasser versetzt. Abfiltrieren von MnO₂, Vereinigen von Filtrat und Waschwasser des MnO₂, Einengen, Ansäuern, Umkristallisieren der ausgefallenen Substanz aus Pyridin. Die

Ausbeute beträgt etwa 40%. Das Oxydationsprodukt ist eine Säure und ergibt mit 9,10-Dioxy-palmitinsäure keine Schmelzpunkts-Erniedrigung. (Schmp. 89—90°.)

Hexadecensäure unbekannter Struktur und ihre Oxydation.

Aus der petrolätherischen Mutterlauge der Hexadecen-(9)-säure-(1) konnte noch ein nichterstarrendes Öl isoliert werden, das gleichfalls sauren Charakter besaß. Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung führte zu einer Dioxysäure (Schmp. 125°).

5.144 mg Sbst.: 12.605 mg CO₂, 5.110 mg H₂O. → 14.8 mg Sbst.: 25 ccm *n*₅₀-Kalilauge.

C₁₆H₃₂O₄. Ber. C 66.63, H 11.19, Mol.-Gew. 288.3.
Gef. „ 66.86, „ 11.12, „ 296.0.

126. Ernst Stoelzel: Spaltung von Aminen mit Alkalimetall.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 18. März 1941.)

Arbeiten von Ziegler¹⁾ und Mitarbeitern hatten gezeigt, daß Kalium gewisse Äther und Thioäther aufzuspalten vermag. Daß sich Amine gegen Kalium völlig analog verhalten, soll in dieser Arbeit gezeigt werden. Kalium spaltet gewisse Amine in eine alkaliorganische Verbindung und in ein substituiertes Kaliumamid:



Die Spaltversuche wurden nach einer Methodik ausgeführt, die Schlenk beim Studium der Additionsprodukte von Alkalimetall an ungesättigten Verbindungen entwickelt hatte und die auch Ziegler bei seinen Ätherspaltungen angewandt hat. Die Amine wurden mit absolutem Äther und Kaliumpulver bzw. flüssiger Kalium-Natrium-Legierung unter Stickstoff eingeschmolzen und dann tage- bis wochenlang bei Zimmertemperatur geschüttelt. Nachgewiesen wurden die entstandenen alkaliorganischen Verbindungen durch Überführung mittels CO₂ in die entsprechenden Carbonsäuren, die dann durch Mischprobe identifiziert wurden.

Die Ergebnisse der Einwirkung von Kalium auf Amine sind in der folgenden Tafel zusammengefaßt.

Gespaltene Amine	Nachgewiesene Spaltprodukte
(C ₆ H ₅) ₃ C.N(C ₆ H ₅) ₂	(C ₆ H ₅) ₃ CK als (C ₆ H ₅) ₃ C.CO ₂ H
C ₆ H ₅ .CH ₂ .N(C ₆ H ₅) ₂	(C ₆ H ₅) ₂ NK als (C ₆ H ₅) ₂ N.CO ₂ K bzw. (C ₆ H ₅) ₂ NH
(C ₆ H ₅) ₃ C.N(CH ₃) ₂	(C ₆ H ₅) ₃ CK als (C ₆ H ₅) ₃ C.CO ₂ H
(C ₆ H ₅) ₂ CH.N(CH ₃) ₂	(C ₆ H ₅) ₂ CHK als (C ₆ H ₅) ₂ CH.CO ₂ H
(C ₆ H ₅) ₃ C.NH ₂	(C ₆ H ₅) ₃ CK als (C ₆ H ₅) ₃ C.CO ₂ H
(C ₆ H ₅) ₂ CH.NH ₂	(C ₆ H ₅) ₂ CHK als (C ₆ H ₅) ₂ CH.CO ₂ H

Bei der ersten Verbindung, dem Triphenylmethyl-diphenylamin, war von vornherein eine Spaltung sehr wahrscheinlich, denn diese Verbindung disso-

¹⁾ Ziegler u. Thielmann, B. 56, 1740 [1923]; Ziegler u. Schnell, A. 437, 227 [1924]. Vergl. auch die Arbeiten von Schorlein, B. 56, 176 [1923], 57, 1627 [1924].