

83. Über die Atomverschiebung bei der Bromierung des o-Nitro-diphenylmethans

von Paul Ruggli und B. Hegedüs.

(15. V. 41.)

Zur Fortsetzung unserer Studien über die Stereochemie der Phenanthren-Synthese¹⁾ war die Darstellung von o-Nitroderivaten des Tetraphenyl-äthylens erforderlich. Die Nitrierung dieses Kohlenwasserstoffs²⁾, welche wahrscheinlich zunächst die p-Stellung angreift, soll in einer späteren Arbeit besprochen werden. Vorläufig beschreiben wir einige Reaktionen der Teilstücke Diphenylmethan, Benzhydrol und Benzophenon mit dem Ziel, nach Einführung einer Nitro- oder Amino-Gruppe in die o-Stellung die Kondensierbarkeit der Mittelgruppe zu prüfen.

Das bekannte o-Nitro-diphenylmethan (I) zeigt nach unseren Versuchen, ebenso wie Diphenylmethan selbst³⁾, keine Reaktionsfähigkeit der Methylengruppe; es liess sich in Gegenwart von Kaliumhydroxyd oder Piperidin weder mit Benzaldehyd noch mit Benzophenon kondensieren. Es reagierte auch nicht mit Benzophenondichlorid, im Gegensatz zum gewöhnlichen Diphenylmethan, das mit Benzophenon-dichlorid beim Erhitzen in Tetraphenyl-äthylen übergeht⁴⁾.

Es wurde daher versucht, die Mittelgruppe zu aktivieren und das o-Nitro-benzophenon-dichlorid darzustellen. Während p-Nitro-benzophenon⁵⁾ und p,p'-Dinitro-benzophenon⁶⁾ analog dem Benzophenon mit Phosphorpentachlorid reagieren, lässt sich o-Nitro-benzophenon mit diesem Reagens nicht umsetzen; entweder bleibt die Substanz unverändert oder es tritt Zersetzung ein. Die o-Nitrogruppe hat also hier denselben störenden Einfluss wie z. B. beim o-Nitro-benzil⁷⁾; auch in andern Fällen stört sie die Ketofunktion⁸⁾. Bemerkenswert ist in diesem Zusammenhang, dass auch o-Amino-

¹⁾ Frühere Arbeiten P. Ruggli und A. Staub, *Helv.* **19**, 1288 (1936); **20**, 37 (1937); P. Ruggli und A. Dinger, *Helv.* **24**, 173 (1941).

²⁾ W. Biltz, A. **296**, 235 (1897); W. Schlenk, A. **394**, 213 (1912).

³⁾ S. Skraup und K. Böhm, B. **59**, 1007 (1926); G. D. Parkes und R. H. H. Morley, Soc. **1936**, 1478.

⁴⁾ J. F. Norris, R. Thomas und B. M. Brown, B. **43**, 2958 (1910).

⁵⁾ A. v. Baeyer und V. Villiger, B. **37**, 606 (1904).

⁶⁾ K. Ziegler und W. Mathes, A. **479**, 118 (1930).

⁷⁾ P. Ruggli und B. Hegedüs, *Helv.* **22**, 148 (1939).

⁸⁾ F. Arndt und B. Eistert, B. **60**, 1365 (1927) (o-Nitro-chloracetophenon); P. Ruggli und H. Reichwein, *Helv.* **20**, 909 (1937) (4,6-Dinitro-1,3-di-chloracetyl-benzol); W. Borsche und L. Bütschli, A. **522**, 292 (1936) (2,4-Dinitro-benzophenon). Auch das Oxim des einfachen o-Nitro-acetophenons ist nur auf einem Umweg dargestellt worden.

und o-Acetamino-benzophenon mit Phosphorpentachlorid bei 150° nicht reagierten.

Wir haben daher die Bromierung des o-Nitro-diphenylmethans (I) untersucht. Für die Bromierung des nicht substituierten Diphenylmethans gilt die übliche Regel, dass in der Kälte (namentlich bei Jodzusatz) das Brom in den Kern, in der Hitze (140—150°) in die Methylengruppe eintritt. Das o-Nitro-diphenylmethan reagiert bei mässigen Temperaturen — z. B. in siedendem Tetrachlorkohlenstoff — überhaupt nicht mit Brom (Erschwerung der Substitution durch die Nitrogruppe). In kochendem Acetylen-tetrachlorid (146°) entsteht in 85-proz. Ausbeute ein krystallisierter gelber Körper $C_{13}H_9ONBr_2$ vom Smp. 98°, der sich als 2-Amino-3,5-dibrom-benzophenon (III) erwies. Wird die Bromierung bei 140—145° ohne Lösungsmittel durchgeführt, so ist die Ausbeute schlechter und man erhält daneben 2,4,6-Tribromanilin, das durch weitere bromierende Spaltung entstanden ist. Eine dieser letzteren Spaltung vergleichbare Reaktion wurde auch von *L. Clarke* und *G. J. Esselen jr.*¹⁾ beim 4-Amino-3,5-dibrom-benzhydrol und von *W. A. Waters*²⁾ am 4-Amino-3,5-dibrom-diphenylmethan beobachtet (Bildung von Tribromanilin und Benzaldehyd).

Dass kein Ketobromid entstanden, überhaupt keine Bromierung der Mittelgruppe eingetreten war, geht aus der Indifferenz der Bromatome gegen Natriumjodid oder Pyridin hervor. Die Bromatome müssen demnach im Kern stehen. Auch die Nitrogruppe hat ihren gesamten Sauerstoff verloren, da mit *Raney*-Nickel bei Zimmertemperatur keine Reaktion eintrat. Entscheidend war die Schmelze mit Kaliumhydroxyd, die den Körper zu Benzoesäure und 2,4-Dibromanilin aufspaltete, womit die Konstitution bewiesen ist. Demnach lässt sich die Substanz (III) auch leicht durch Bromierung von o-Amino-benzophenon (II) darstellen.

Als besonders nützlich erwies sich hier und in den folgenden Beispielen die katalytische Enthalogenierung nach *M. Busch* und *H. Stöve*³⁾ mit Palladium-Calciumcarbonat in alkalischem Methanol; sie lieferte mit 92 % Ausbeute o-Amino-benzophenon (II). Ein Vergleichspräparat wurde — neben den bekannten Darstellungsmethoden — sehr bequem durch Hydrierung von o-Nitro-benzophenon mit *Raney*-Nickel dargestellt.

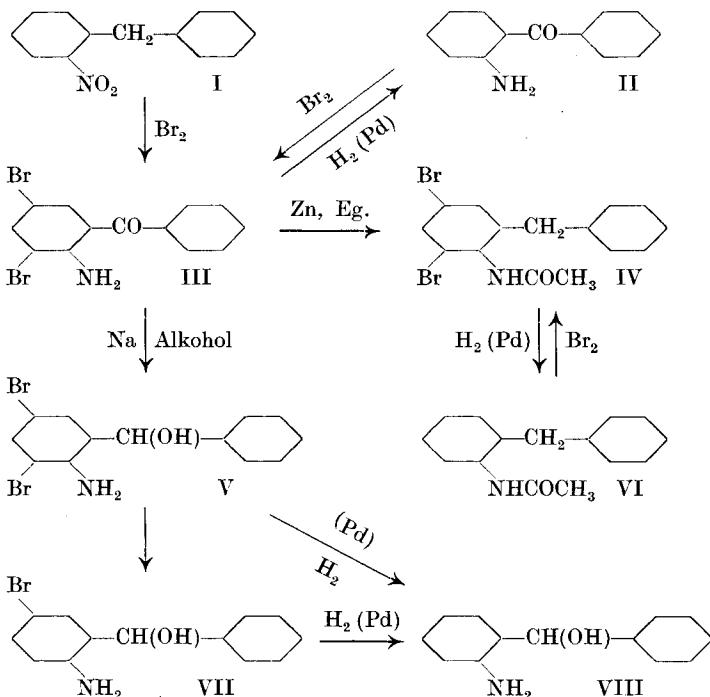
Vor diesen aufklärenden Reaktionen hatten wir die Reduktion des Körpers III untersucht. Durch Natriumamalgam wird die Ketogruppe reduziert und zugleich ein Bromatom eliminiert. Es entsteht in guter Ausbeute ein Monobrom-o-amino-benzhydrol, dem wir die Formel VII mit p-ständigem Bromatom zuerteilen, da auch 2,4-

¹⁾ Am. Soc. **33**, 1135 (1911).

²⁾ Soc. **1933**, 1060.

³⁾ Z. angew. Ch. **38**, 519 (1925); J. pr. [2] **146**, 1 (1934).

Dibromanilin, wie wir feststellten, bei der Behandlung mit Natrium-amalgam das o-ständige Bromatom abspaltet¹⁾.

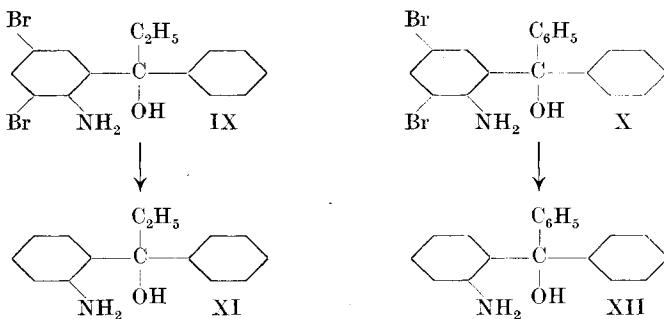


Die Reduktion mit Natrium und Alkohol greift nur die Keto-gruppe an und gibt o-Amino-dibrom-benzhydrol (V). Beide Körper (V und VII) liefern bei der Entbromung das bekannte o-Amino-benzhydrol (VIII). Mit Zinkstaub in siedendem Eisessig wird III unter gleichzeitiger Acetylierung zu 2-Acetamino-3,5-dibrom-di-phenylmethan (IV) reduziert, das durch Entbromung in das bekannte o-Acetamino-diphenylmethan (VI) übergeführt werden kann. Letzteres lässt sich auch bequem durch Hydrierung von o-Nitro-diphenylmethan mit *Raney*-Nickel in Essigsäure-anhydrid darstellen.

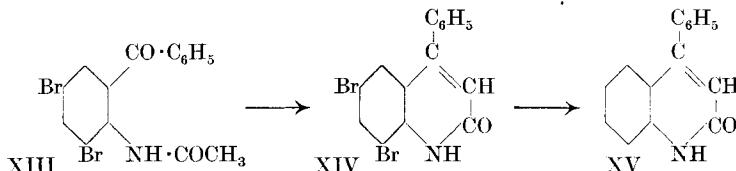
Die Ketogruppe des 2-Amino-3,5-dibrom-benzophenons (III) wurde durch Reaktion mit Äthyl- und Phenyl-magnesiumbromid nachgewiesen. Es entstehen die tertiären Carbinole IX und X, die durch Entbromung in die bereits bekannten o-Amino-carbinole XI und XII übergeführt werden.

Die Acetylierung von III mit Essigsäure-anhydrid verläuft nur gut bei Zusatz von etwas Schwefelsäure. Sie gibt dann je nach den Bedingungen ein normales leichtlösliches Mono-acetyl-derivat (XIII).

¹⁾ In gleicher Weise wirken bekanntlich Zinn und Salzsäure; *P. Meyer*, A. **272**, 220 (1893).



vom Smp. 156° und ein Diacetyl derivat (Smp. 134°) neben kleinen Mengen eines nicht ganz geklärten dritten Körpers, der isomer mit dem Mono-acetyl derivat ist und vorläufig als iso-Acetyl derivat (Zersp. 230°) bezeichnet werden soll. Das Diacetyl derivat lässt sich unter milden Bedingungen, schon mit Sodalösung, zum Monoacetyl derivat vom Smp. 156° verseifen. Dieses (XIII) wird durch 40-proz. Schwefelsäure zu III verseift. Durch Kochen mit sehr verdünnter Kalilauge wird es nur zum kleineren Teil verseift, zum grösseren Teil geht es unter Wasserabspaltung und Ringschluss in 4-Phenyl-6,8-dibrom-carbostyryl (XIV) über, dessen Struktur daraus hervorgeht, dass bei seiner Entbromung nach Busch und Stöve das bekannte 4-Phenyl-carbostyryl (XV) von R. Camps¹⁾ gebildet wird.

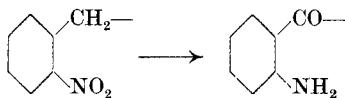


Das erwähnte iso-Acetyl derivat zeichnet sich durch grosse Schwerlöslichkeit aus, unterscheidet sich auch durch seine Farbreaktion von den normalen Acetyl derivaten. Es lässt sich zwar durch kurzes Kochen mit verdünnter Schwefelsäure ebenfalls zum Ausgangsamin (III) spalten, gibt aber bei der Entbromung nach Busch und Stöve nicht o-Acetaminobenzophenon, sondern eine Substanz der Formel $C_{15}H_{11}ON$ vom Smp. 161° , die eine Molekel Wasser weniger enthält als das Acetamino-benzophenon, jedoch mit dem Chinolinderivat von R. Camps (XV) nicht identisch, sondern isomer ist. Zu einer vollständigen Aufklärung reichte die Substanz nicht aus. Möglicherweise liegt in dem iso-Acetyl derivat ein C-Acetyl derivat (Keton) vor; dann käme bei der Wasserabspaltung die Bildung eines Indenonringes in Frage.

Die Theorie der Entstehung von 2-Amino-3,5-dibrom-benzophenon (III) durch Bromierung von o-Nitro-diphenyl-methan (I) muss die bemerkenswerte Tatsache berücksichtigen, dass bei einer Bromierung eine Nitrogruppe zur Aminogruppe reduziert wird. Der Eintritt der Bromatome muss nachträglich erfolgen, da er in o- und p-Stellung zur Aminogruppe stattfindet. Wenn es sich um primäre

¹⁾ Arch. Pharm. 237, 683 (1899).

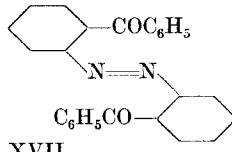
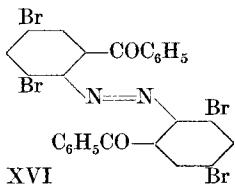
Bromierung des Methylen und nachfolgende Bromübertragung in den Kern handeln würde, müssten die *o*,*p*-Stellungen zur Mittelgruppe besetzt sein. Bei der Reaktion tritt eine typische Sauerstoffverschiebung vom Stickstoff an die *o*-ständige Seitenkette im Sinne des Schemas



ein. Man kann annehmen, dass die Sauerstoffatome der Nitrogruppe durch ihre freien Elektronenpaare zur Chelatbindung mit den Wasserstoffatomen der Methylengruppe befähigt sind. Ringformeln auf Grund der üblichen Strukturlehre sind namentlich am Beispiel des *o*-Nitro-benzaldehyds bereits von *J. Tanasescu*¹⁾ entwickelt worden.

Die völlige Eliminierung des einen Sauerstoffatoms bei der Reaktion kann auf die reduzierende Wirkung des entstehenden Bromwasserstoffs zurückgeführt werden, da schon *Kekulé*²⁾ nachwies, dass Nitrobenzol beim Erhitzen mit Bromwasserstoff auf 180—190° in Tribromanilin übergeht. Ferner gibt *o*-Nitro-toluol mit Brom bei 170° 3,5-Dibrom-2-amino-benzoësäure³⁾), eine Reaktion, die mit der von uns beschriebenen grosse Ähnlichkeit hat.

In experimenteller Hinsicht sei noch erwähnt, dass wir das 2-Amino-3,5-dibrom-benzophenon (III) auch oxydiert haben. Mit Chromsäure in heissem Eisessig entstand unter Dehydrierung und Vereinigung von 2 Molekülen der entsprechende Azokörper XVI in orangefarbenen Krystallen.



In gleicher Weise liess sich auch das einfache *o*-Amino-benzophenon (II) mit 33-proz. Ausbeute zu dem orangefarbenen 2,2'-Dibenzoyl-azobenzol (XVII) dehydrieren. Letzteres ist bekannt, wurde aber bisher auf einem Umweg dargestellt. Die Oxydation zum Azokörper mit einem so groben Oxydationsmittel dürfte hier auf den stabilisierenden Einfluss der *o*-ständigen Benzoylgruppe zurückzuführen sein.

¹⁾ Bl. [4] 39, 1443 (1926).

²⁾ B. 2, 122 (1868).

³⁾ C. Wachendorf, A. 185, 281 (1877); P. Greiff, B. 13, 288 (1880); D. L. Yabroff, Am. Soc. 54, 3011 (1932).

Experimenteller Teil.

Bromierung des o-Nitro-diphenylmethans; 2-Amino-3,5-dibrom-benzophenon (III).

a) Bromierung in Acetylen-tetrachlorid. 12 g o-Nitro-diphenylmethan¹⁾ werden mit 70 cm³ Acetylen-tetrachlorid²⁾ gemischt und in der Siedehitze am Rückflusskühler innert einer Stunde tropfenweise mit einer Lösung von 7,3 cm³ Brom (5 Atome) in 70 cm³ Acetylen-tetrachlorid versetzt, wobei reichlich Bromwasserstoff entweicht. Das Lösungsmittel sowie der Bromüberschuss werden auf dem Wasserbad unter vermindertem Druck abdestilliert. Der Rückstand erstarrt beim Erkalten zu Krystallen, die nach Verreiben mit 20 cm³ Methanol, Absaugen und Trocknen auf Ton den Smp. 95—97° zeigen und für die weitere Verwendung genügend rein sind. Ausbeute 17,9 g oder 85 % der Theorie. Durch Umkristallisieren aus 230 cm³ Methanol erhält man schöne gelbe Nadeln vom scharfen Smp. 98°; Ausbeute 13 g oder 66 % der Theorie.

| | | | | |
|--------------------------------------------------|--------|--------------------------|------------------------------|---------------------------|
| 3,927 mg Subst. | gaben | 6,300 mg CO ₂ | und | 0,930 mg H ₂ O |
| 5,523 mg Subst. | gaben | 0,205 cm ³ | N ₂ (22°, 728 mm) | |
| 5,867 mg Subst. | gaben | 6,200 mg AgBr | | |
| C ₁₃ H ₉ ONBr ₂ | Ber. C | 43,94 | H 2,53 | N 3,94 Br 45,07% |
| Gef. , | 43,77 | „ 2,65 | „ 4,11 | „ 44,98% |

b) Bromierung ohne Lösungsmittel. 6 g o-Nitro-diphenylmethan wurden im Ölbad auf 140—145° erhitzt und innert 20 Minuten tropfenweise mit 4 cm³ Brom (5,4 Atome) versetzt. Nach Ablauf der heftigen Reaktion wurde noch weitere 40 Minuten bei 140° gehalten und nach Erkalten die halbfeste harzige Masse mit 25 cm³ Chloroform aufgekocht. Dabei blieb Tribrom-anilin-hydrobromid ungelöst; durch Umkristallisieren aus Alkohol erhielt man 1,75 g freies 2,4,6-Tribrom-anilin vom Smp. 118° (Mischprobe). Die Chloroformlösung wurde mit Bisulfitlösung und Wasser gewaschen und mit Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wurden durch Sublimation im Säbelkolben 1,15 g 2-Amino-3,5-dibrom-benzophenon vom Smp. 98° erhalten.

c) Darstellung durch Bromierung von 2-Amino-benzophenon (II). 2 g 2-Amino-benzophenon, das wir abweichend von der üblichen Darstellung³⁾ sehr bequem durch katalytische Reduktion von o-Nitro-benzophenon⁴⁾ mit Raney-Nickel in Essigester

¹⁾ J. Tanasescu u. W. Koenigs, B. **18**, 2402 (1885), Bl. [4] **39**, 1453 (1926), C. **1927**, I, 76.

²⁾ Käufliches Acetylen-tetrachlorid wurde mit Sodalösung kurz geschüttelt und nach Trocknen mit Calciumchlorid destilliert.

³⁾ S. Gabriel und R. Stelzner, B. **29**, 1304 (1896).

⁴⁾ Die Darstellung des o-Nitro-benzophenons erfolgt am billigsten aus o-Nitro-diphenyl-methan (dargestellt aus käuflichem o-Nitro-benzylchlorid und Benzol nach J. Tanasescu) und Oxydation mit Chromtrioxyd in Eisessig nach A. v. Tatschalloff, J. pr. [2] **65**, 308 (1902). Die Darstellung aus o-Nitro-benzoylchlorid und Benzol vgl. bei M. Boetius und H. Römis, B. **68**, 1924 (1935). Verhältnismässig wohlfeil ist die Methode von L. Berlingozzi (Atti R. Accad. Lincei **19**, 332 (1934); vgl. auch C. **1939**, I, 2197), wenn auch das Produkt schwerer zu reinigen ist. Der Forscher hat gezeigt, dass man o-Nitro-benzophenon darstellen kann, indem man Phenylmagnesiumbromid auf o-Nitro-benzaldehyd einwirken lässt und das Zwischenprodukt oxydiert, Ausbeute 50 %. Wir können die Angabe dieses Autors bestätigen, hingegen versuchten wir vergeblich, das als Primärprodukt anzunehmende nicht krystallisierende o-Nitro-benzhydrol durch Destillation im Vakuum zu reinigen; wir erhielten dabei im Destillat nur die Nebenprodukte Phenol und Diphenyl (vgl. H. Gilman und R. M. Cracken, Am. Soc. **51**, 821 (1929)). Auch Versuche zur Umsetzung der Hydroxylgruppe mit Phosphortrichlorid, Chlorwasserstoff oder Phenyl-isocyanat ergaben keine definierten Produkte.

bei Zimmertemperatur erhielten, werden in 30 cm³ Chloroform gelöst und unter zeitweiser Kühlung mit Wasser portionsweise mit 1,2 cm³ Brom in 20 cm³ Chloroform versetzt. Nach halbstündigem Stehen liess man verdunsten und erhielt in fast quantitativer Ausbeute bereits reine Krystalle vom Smp. 97°, nach Umlösen aus Methanol 98°. — Die Bromierung wurde auch mit einer wässrigen Suspension von 2-Amino-benzophenon-hydrochlorid mit gleichem Erfolg durchgeführt, doch ist die Verwendung von Chloroform vorzuziehen.

Alkalischmelze des 2-Amino-3,5-dibrom-benzophenons (III).

3 g Substanz wurden mit 3 g gepulvertem Kaliumhydroxyd innig vermischt und langsam im Ölbad erwärmt. Bei einer Badtemperatur von 180° begann eine heftige Reaktion unter Aufschäumen, wobei sich im Steigrohr gelbe Öltropfen kondensierten. Nach 2 Minuten war die Reaktion beendet; der Kolben wurde mit kaltem Wasser gekühlt und die schwarzbraune Masse einschliesslich der im Steigrohr erstarrten Tropfen mit 100 cm³ Äther digeriert. Nach Filtration wurde der Äther mit Kaliumcarbonat getrocknet, mit 10 cm³ Essigsäure-anhydrid versetzt und abdestilliert. Der Rückstand wurde in Wasser gegossen; nach Zerlegung des Essigsäure-anhydrids hinterblieben 0,3 g einer festen Substanz, die nach Umkristallisieren aus Alkohol den Smp. 145—146° zeigte und durch die Mischprobe mit einem nach *F. D. Chattaway* und *G. R. Clemo*¹⁾ bereiteten Probe von 2,4-Dibrom-acetanilid identifiziert wurde.

Der in Äther unlösliche Anteil wurde mit 200 cm³ Wasser aufgekocht, mit Tierkohle geklärt und nach Filtrieren mit Salzsäure angesäuert. Die ausfallende Benzoesäure wurde durch Aufnehmen in Äther, Ausziehen des letzteren mit Natriumbicarbonat und Fällen dieser Lösung mit Säure gereinigt, Ausbeute 1,3 g.

Mit milderen Mitteln tritt die Spaltung nicht ein. Sie entspricht der altbekannten Spaltung von Benzophenon in Benzoesäure und Benzol.

Entbromung des 2-Amino-3,5-dibrom-benzophenons (III).

2,9 g Substanz wurden in 175 cm³ Methanol, das 3,1 g Kaliumhydroxyd enthielt, in Gegenwart von 7 g Palladium-Calciumcarbonat nach *M. Busch* und *H. Stöve* hydriert. Nach Aufnahme²⁾ von 380 cm³ Wasserstoff (ber. 388 cm³) kam die Reaktion zum Stillstand. Der Katalysator wurde abfiltriert und mit 60 cm³ Methanol gewaschen. Die durch Kaliumbromid getrübte Lösung wurde auf 40 cm³ ab-

¹⁾ Soc. 109, 91 (1916).

²⁾ In der ersten Stunde beobachtet man keine nennenswerte Wasserstoffaufnahme. Ist der Katalysator dann reduziert (Farbumschlag von Gelbbraun nach Grau), so erfolgt die eigentliche Hydrierung in wenigen Minuten.

destilliert und in Wasser gegossen. Die gelben Flocken wogen nach Abfiltrieren und Trocknen auf Ton 1,4 g oder 92 % der Theorie. Durch Umkristallisieren aus Alkohol erhielt man reines o-Amino-benzophenon (II) in schönen gelben Prismen vom Smp. 105—106°, die durch die Mischprobe identifiziert wurden.

$C_{13}H_{11}ON$ Ber. C 79,18 H 5,58%
Gef. „ 78,67 „ 5,41%

AcetylDerivate des 2-Amino-3,5-dibrom-benzophenons.

Die Acetylierung wurde unter verschiedenen Bedingungen ausgeführt.

a) Kurze Zeit in konz. Lösung¹⁾. 1,5 g 2-Amino-3,5-dibrom-benzophenon (III) werden mit 0,85 cm³ Essigsäure-anhydrid und einem Tropfen konz. Schwefelsäure 15 Minuten auf dem stark siedenden Wasserbad erhitzt. Die braune Lösung wird noch heiß in Eiswasser gegossen und der nach kurzem Schütteln erstarrende gelbe Niederschlag abgesaugt; 2,6 g.

Zur Trennung der beiden Bestandteile wird mit 12 cm³ Alkohol ausgekocht und filtriert. Aus dem Filtrat krystallisieren 0,35 g, beim Eindunsten der Mutterlauge weitere 0,6 g. Der Schmelzpunkt liegt nach nochmaligem Umlösen aus wenig Alkohol bei 156°. Es liegt das normale Monoacetyl-derivat (IV) vor; Reinausbeute 0,75 g.

3,039; 3,090 mg Subst. gaben 5,035; 5,180 mg CO₂ und 0,740; 0,795 mg H₂O
5,366 mg Subst. gaben 0,168 cm³ N₂ (19,5°, 740 mm)

$C_{15}H_{11}O_2NBr_2$ Ber. C 45,35 H 2,77 N 3,53%
Gef. „ 45,19; 45,72 „ 2,72; 2,88 „ 3,56%

Der in Alkohol unlösliche Teil (0,2 g) ergibt nach Umlösen aus 15 cm³ Amylalkohol 0,1 g sehr kleine farblose Nadelchen, die bei 230° unter Zersetzung schmelzen. Es liegt das „iso-Acetyl derivat“ vor.

3,541 mg Subst. gaben 5,895 mg CO₂ und 0,920 mg H₂O
5,125 mg Subst. gaben 0,178 cm³ N₂ (19,5°, 740 mm)
 $C_{15}H_{11}O_2NBr_2$ Ber. C 45,35 H 2,77 N 3,53%
Gef. „ 45,41 „ 2,91 „ 3,95%

Zur weiteren Unterscheidung der Isomeren dient eine Farbreaktion: das normale Mono-acetyl derivat (Smp. 156°) löst sich in konz. Schwefelsäure mit grüngelber Farbe, die mit einem Tropfen konz. Salpetersäure sofort tief violettrot wird. Das iso-Acetyl derivat (Smp. 230°) löst sich braunrot in Schwefelsäure und wird mit Salpetersäure langsam blutrot.

b) Längere Acetylierung in verdünnter Lösung. 4 g 2-Amino-3,5-dibrom-benzophenon werden mit 75 cm³ Essigsäure-anhydrid und einem Tropfen konz. Schwefelsäure über Nacht auf einem schwach siedenden Wasserbad auf 70—75° Innentemperatur

¹⁾ Diese Ausführung verträgt keine grösseren Ansätze. Sie entspricht 10 Gew.-proz. H₂SO₄, bezogen auf das Essigsäure-anhydrid; nach Ausführung b) nur 0,05%.

erwärmte. Die grüne Lösung wird noch warm in 350 cm³ Eisswasser gegossen und bis zur Zerlegung des Anhydrids geschüttelt, worauf man das braune Pulver abfiltriert; 4,8 g. Aus dem Rohsmp. 130—185° geht hervor, dass auch hier ein Gemisch vorliegt.

Zur Trennung wird mit 75 cm³ Alkohol ausgekocht und heiß filtriert. Aus der Lösung krystallisieren beim Reiben und Kühlung 2,25 g, aus der Mutterlauge weitere 0,5 g schwach rosafarbene körnige Krystallchen. Gesamtausbeute 56 % der Theorie, Smp. 134°. Es liegt das Di-acetyl-derivat vor.

3,560; 4,551 mg Subst. gaben 6,060; 7,720 mg CO₂ und 1,055; 1,260 mg H₂O
C₁₇H₁₃O₃NBr₂ Ber. C 46,47 H 2,96%
Gef. „ 46,42; 46,47 „ 3,31; 3,10%

Kocht man einige cm³ der alkoholischen Lösung des Diacetyl-derivates 5 Minuten mit einem Tropfen Sodalösung, so krystallisiert auf Zusatz von Wasser das Mono-acetyl-derivat vom Smp. 156°. Die Farbreaktion mit Schwefelsäure und Salpetersäure entspricht der des normalen Mono-acetyl-derivates.

Der in Alkohol unlösliche Rückstand des Acetylierungsversuches (0,75 g) wurde aus 50 cm³ Amylalkohol umkrystallisiert und ergab 0,4 g iso-Acetyl-derivat vom Smp. 230° (10 % Reinausbeute).

Reaktionen des normalen Mono-acetyl-derivates (IV) vom Smp. 156°.

a) Entbromung. 2 g Substanz wurden mit 1,5 g Kaliumhydroxyd in 200 cm³ Methanol gelöst und mit 2 g Palladium-Calciumcarbonat in einer Wasserstoffatmosphäre geschüttelt. Die Wasserstoffaufnahme betrug 240 cm³ (ber. 230 cm³ für Entfernung von 2 Bromatomen). Das im Vakuum bei Zimmertemperatur (zur Vermeidung einer Verseifung durch das Alkali) bis auf 40 cm³ abdestillierte Filtrat wurde in Wasser gegossen und ausgeäthert. Nach Trocknen und Verdunsten erhielt man 0,82 g (75 % der Theorie) weisse Krystalle. Smp. 89° aus 50-proz. Alkohol, identifiziert mit einem nach A. Bischler und D. Barad¹) dargestellten Präparat von o-Aacetamino-benzophenon.

b) Die Spaltung mit Schwefelsäure erfolgte durch 1-stündiges Kochen von 0,4 g Substanz mit 15 cm³ 50-proz. Schwefelsäure und 6 cm³ Alkohol. Nach Eingießen in Wasser, Zusatz von überschüssiger Soda und Ausäthern erhielt man 0,3 g gelbliche Krystalle, die nach Umlösen aus Methanol bei 98° schmolzen und mit 2-Amino-3,5-dibrom-benzophenon identifiziert wurden.

c) Einwirkung von verdünntem Alkali; Übergang in 4-Phenyl-6,8-dibrom-carbostyril (XIV). 2 g Acetyl-derivat vom Smp. 156° (XIII) werden in 18 cm³ Alkohol suspendiert und mit 100 cm³ 0,55-proz. Kalilauge 2 Stunden unter Rückfluss gekocht. Aus der hellen trüben Flüssigkeit scheidet sich ein dunkleres Öl ab, von dem man heiß abfiltriert. Das verbleibende Öl (0,35 g oder 20 %) erstarrt beim Erkalten und besteht aus 2-Amino-3,5-dibrom-benzophenon vom Smp. 98°.

Aus der filtrierten Lösung krystallisieren nach Zusatz von 50 cm³ Wasser 1,25 g verfilzte hellgelbe Nadeln (37 % Ausbeute), die

¹⁾ B. 25, 3081 (1892).

nach Umlösen aus 50 cm³ Alkohol bei 210—211° schmelzen. Sie bestehen aus 4-Phenyl-6,8-dibrom-carbostyryl (XIV).

4,583 mg Subst. gaben 7,945 mg CO₂ und 0,890 mg H₂O
6,185 mg Subst. gaben 0,199 cm³ N₂ (21°, 733 mm)
C₁₅H₉ONBr₂ Ber. C 47,49 H 2,40 N 3,60%
Gef. „, 47,28 „, 2,17 „, 3,69%

Der Körper bildet hellgelbe Nadeln, leicht löslich in kaltem Benzol, Chloroform und Essigester. Er ist in heissem Alkohol schwer löslich, in kaltem fast unlöslich, auch unlöslich in verdünnten Säuren und Basen. In kochender konz. Salzsäure ist er etwas löslich, wahrscheinlich unter Salzbildung; beim Verdünnen mit Wasser fällt er wieder aus.

Die Entbromung wurde mit 1,4 g Substanz in 240 cm³ Methanol mit 1,6 g Kaliumhydroxyd und 2 g Palladium-Calciumcarbonat in der üblichen Weise durchgeführt. Nach Aufnahme der berechneten Wasserstoffmenge wurde das eingeengte Filtrat mit Wasser gefällt. Es ergab 0,75 g 4-Phenyl-carbostyryl (XV), die nach Umkristallisieren aus 40 cm³ Alkohol 0,6 g schöne Stäbchen vom richtigen Smp. 259° lieferten¹⁾.

3,470 mg Subst. gaben 10,30 mg CO₂ und 1,64 mg H₂O
6,199 mg Subst. gaben 0,335 cm³ N₂ (20°, 737 mm)
C₁₅H₁₁ON Ber. C 81,44 H 4,97 N 6,16%
Gef. „, 80,96 „, 5,28 „, 6,33%

Reaktionen des iso-Acetyl derivats.

a) Spaltung mit Säure. 0,5 g Substanz werden in 20 cm³ Eisessig suspendiert und mit 10 cm³ 50-proz. Schwefelsäure versetzt, wobei schon in der Kälte Lösung eintritt (Salzbildung einer freien Aminogruppe?). Es wird 30 Minuten unter Rückfluss gekocht, wobei die zunächst hellgelbe Farbe in ein leuchtendes Orangerot übergeht. Man giesst in viel Wasser, macht mit Ammoniak schwach alkalisch und gewinnt den Niederschlag durch Ausäthern. Der getrocknete Äther hinterlässt 0,4 g 2-Amino-3,5-dibrom-benzophenon, nach Umkristallisieren aus Methanol Smp. 98°.

b) Entbromung (unter vermutlicher Wasserabspaltung). 1,2 g iso-Acetyl derivat wurden in 200 cm³ Methanol mit 1,5 g Kaliumhydroxyd und 2 g Palladium-Calciumcarbonat hydriert. Nach Aufnahme von 155 cm³ Wasserstoff (4,6 Atome) war die Hydrierung beendet. Das hellgelbe Filtrat wurde mit 1,5 cm³ Eisessig sehr schwach angesäuert und das Lösungsmittel bei Zimmertemperatur im Vakuum bis auf 40 cm³ abdestilliert. Nach Eingießen in Wasser wurde das ausgefallene gelbe Pulver (0,35 g vom unscharfen Smp. 80—150°) aus 18 cm³ Benzol-Ligroin (1 : 3) umkristallisiert. Es wurden 0,15 g gelbe Krystalle vom scharfen Smp. 161° erhalten, die in allen Lösungsmitteln außer Ligroin und Petroläther leicht löslich waren. Der Stickstoffgehalt entspricht der Formel C₁₅H₁₁ON, doch ist die Substanz nicht identisch mit 4-Phenyl-carbostyryl.

2,914 mg Subst. gaben 0,172 cm³ N₂ (23°, 738 mm)
C₁₅H₁₁ON Ber. N 6,33 Gef. N 6,61%

Einwirkung von Reduktionsmitteln auf 2-Amino-3,5-dibrom-benzophenon.

a) Natriumamalgam. 5 g 2-Amino-3,5-dibrom-benzophenon werden in 500 cm³ Alkohol und 40 cm³ Wasser suspendiert und mit

¹⁾ R. Camps, Arch. Pharm. 237, 683 (1899).

60 g 10-proz. Natriumamalgam über Nacht auf der Maschine geschüttelt¹⁾). Die ursprünglich gelbe Lösung wird dabei farblos. Sie wird filtriert und der Alkohol bei 30—40° unter verminderter Druck bis auf 100 cm³ abdestilliert. Beim Eingießen in 750 cm³ Wasser fallen 3,5 g 2-Amino-5-brom-benzhydrol (VII) in bereits reiner krystalliner Form aus. Die Substanz besteht nach Lösen in 6 cm³ Methanol und vorsichtigem Ausspritzen aus sternförmig vereinigten Stäbchen vom Smp. 113°.

3,103 mg Subst. gaben 6,420 mg CO₂ und 1,260 mg H₂O
6,165 mg Subst. gaben 0,277 cm³ N₂ (19,5°, 737 mm)

C₁₃H₁₂ONBr Ber. C 56,11 H 4,31 N 5,03%
Gef. „ 56,42 „ 4,54 „ 5,12%

Um zu beweisen, dass bei dieser Reaktion das o-ständige Bromatom infolge seiner grösseren Labilität eliminiert worden war, wurde die teilweise Entbromung des 2,4-Dibrom-anilins mit Natriumamalgam durchgeführt. 5 g 2,4-Dibrom-anilin wurden in 300 cm³ Alkohol und 100 cm³ Wasser gelöst und mit 50 g 10-proz. Natriumamalgam über Nacht geschüttelt. Das Filtrat vom Quecksilber wurde auf dem Wasserbad weitgehend vom Alkohol befreit und dann ausgeäthert. Nach Trocknen über Kaliumcarbonat wurde die ätherische Lösung mit Essigsäure-anhydrid versetzt und der Äther abdestilliert. Der Rückstand gab nach Eingießen in Wasser und Zerlegung des Anhydrids 2,8 g Krystalle von p-Brom-acetanilid, die nach Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol lange Nadeln vom Smp. 166—167° bildeten und durch die Mischprobe identifiziert wurden.

Die Entbromung von 2 g Substanz (VII) nach *Busch* und *Stöve* ergab 0,85 g o-Amino-benzhydrol (VIII) vom Smp. 118 bis 119° aus Alkohol, identifiziert durch die Mischprobe mit einem gleich schmelzenden Präparat, das nach *S. Gabriel* und *R. Stelzner*²⁾ dargestellt war (Lit. Smp. 120°). Die Substanz zeigte auch den charakteristischen Benzaldehydgeruch beim Erwärmen mit konz. Salzsäure.

b) Natrium und Alkohol. Diese Reduktionsmethode reduziert die Ketogruppe, ohne ein Bromatom zu eliminieren. 5 g 2-Amino-3,5-dibrom-benzophenon (III) werden in 140 cm³ 95-proz. Alkohol suspendiert und bei 50—60° in 8 Minuten mit 11 g Natrium in kleinen Stücken versetzt, ohne zu kühlen. Anschliessend wurde die gebildete Gallerte durch weiteren Zusatz von 60 cm³ Alkohol gelöst, 40 Minuten gekocht und in eine Mischung von 30 cm³ konz. Salzsäure, 250 cm³ gesättigter Kochsalzlösung und 500 cm³ Eiswasser gegossen. Die abfiltrierten, schwach rötlich gefärbten Flocken werden auf Ton getrocknet (2,15 g) und sind noch sehr unrein. Durch Umlösen aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle erhielt man nur 0,5 g farblose Kräställchen vom Smp. 152°, die aus 2-Amino-3,5-dibrom-benzhydrol (V) bestanden. Andere Produkte konnten nicht isoliert werden.

C₁₃H₁₁ONBr₂ Ber. C 43,61 H 3,07 N 3,92 Br 44,81%
Gef. „ 43,78 „ 3,11 „ 3,76 „ 45,45%

c) Zinkstaub und Eisessig. Diese Reduktion verlief wenig übersichtlich und ergab drei Substanzen, von denen nur das bei 194° schmelzende Hauptprodukt aufgeklärt wurde. 4 g 2-Amino-3,5-dibrom-benzophenon wurden in 120 cm³ kochenden Eisessig allmählich mit 40 cm³ Zinkstaub versetzt und anschliessend noch 4 Stunden unter Rückfluss gekocht, wobei man zur Verdünnung weitere 20 cm³ Eisessig zugab. Nach Fil-

¹⁾ Der Versuch wurde in einer festverschlossenen Glasstöpselflasche, also unter mässigem Druck, vorgenommen, doch dürfte dies unwesentlich sein.

²⁾ B. 29, 1304 (1896).

trieren der heißen Lösung und Nachwaschen mit 75 cm³ heißem Eisessig goss man in einen Liter Eiswasser und trocknete das ausgefallene weiße Pulver nach dem Absaugen auf dem Wasserbad. Das Rohprodukt wog 2,8 g und schmolz unscharf bei 160—185°.

Die Substanz wurde in 50 cm³ heißem Alkohol gelöst und nach 2-stündigem Stehen die Krystallfraktion abfiltriert; weitere Fraktionen wurden durch Eindunsten erhalten. Durch fraktionierte Krystallisation erhielt man, nach Löslichkeit geordnet, drei Substanzen:

- 1) 0,75 g, Smp. 194°, hauptsächlich aus dem ersten Krystallisat,
- 2) 0,32 g, Smp. 170°,
- 3) 0,50 g, Smp. 113°, wahrscheinlich 2-Amino-5-brom-benzhydrol.

Der bei 194° schmelzende Körper besteht aus sehr schönen weißen Nadeln und erwies sich als 2-Acetamino-3,5-dibrom-diphenylmethan (IV). Die Analyse stimmte nur annähernd, doch wurde die Konstitution folgendermassen bewiesen: Die Entbromung von 1,5 g Substanz nach Busch und Stöve ergab 0,95 g o-Acetamino-diphenylmethan (VI) vom Smp. 127—130°, das durch die Mischprobe mit einem durch katalytische Hydrierung von o-Nitro-diphenylmethan in Essigsäure-anhydrid erhaltenen Präparat identifiziert wurde (Lit. Smp. 129°). Die Bromierung dieses letzteren Präparates in Eisessig unter Zusatz von Natriumacetat ergab mit 72% Ausbeute das Dibromderivat vom Smp. 194° (IV).

Einwirkung von *Grignard*-Verbindungen auf 2-Amino-3,5-dibrom-benzophenon.

a) Äthyl-magnesiumjodid. Zu einer aus 1,8 g Magnesium, 70 cm³ Äther und 5,1 cm³ Äthyljodid bereiteten Lösung wird unter starkem Rühren eine Lösung von 5 g 2-Amino-3,5-dibrom-benzophenon (III) in 100 cm³ absolutem Äther in 25 Minuten zugetropft, wobei der Äther ins Sieden kommt. Nach beendeter Zugabe wird noch 45 Minuten gekocht und mit Eiswasser und 12 g Ammoniumchlorid zerlegt. Der Äther wird dreimal mit Wasser gewaschen, mit Magnesiumsulfat getrocknet und abdestilliert. Das verbleibende Öl erstarrt in kurzer Zeit krystallinisch und zeigt den Smp. 106—108°; Rohausbeute 5,4 g oder 99%. Durch Umlösen aus 10 cm³ Alkohol erhält man 3,8 g farblose, zu Drusen vereinigte Prismen vom Smp. 109° und weitere weniger reine Anteile aus der Mutterlauge. Die Substanz ist das Äthyl-phenyl-(2-amino-3,5-dibrom-phenyl)-carbinol (IX).

4,748 mg Subst. gaben 8,115 mg CO₂ und 1,655 mg H₂O
8,305 mg Subst. gaben 0,266 cm³ N₂ (19,5°, 738 mm)
C₁₅H₁₅ONBr₂ Ber. C 46,75 H 3,89 N 3,63%
Gef. „ 46,62 „ 3,90 „ 3,63%

Die Entbromung nach Busch und Stöve ergab das bereits von R. Stoermer und H. Fincke¹⁾ dargestellte Äthyl-phenyl-(2-amino-phenyl)-carbinol (XI) in seidenglänzenden Nadeln vom Smp. 102°.

8,116 mg Subst. gaben 0,433 cm³ N₂ (22°, 740 mm)
C₁₅H₁₇ON Ber. N 6,17 Gef. N 6,01%

b) Phenyl-magnesiumbromid. In eine aus 1,8 g Magnesium, 70 cm³ Äther und 7,2 cm³ Brombenzol bereitete *Grignard*-Lösung werden 5 g 2-Amino-3,5-dibrom-benzophenon (III) in 100 cm³ Äther

¹⁾ B. 42, 3123 (1909).

zugetropft. Die Reaktion verläuft weniger lebhaft; nach beendeter Zugabe wird noch 30 Minuten gekocht und sofort zerlegt, da bei weiterem Stehen Verharzung eintritt. Nach der wie oben ausgeführten Zerlegung erhält man 5,4 g eines fast farblosen Pulvers, das beim Umlösen aus 10 cm³ Alkohol 3,4 g Kräställchen vom Smp. 116° gibt. Es liegt das Diphenyl-(2-amin-3,5-dibrom-phenyl)-carbinol (X) vor. Die Substanz löst sich, ähnlich dem Triphenylcarbinol, in konz. Schwefelsäure mit tiefroter Farbe.

3,030 mg Subst. gaben 5,815 mg CO₂ und 0,995 mg H₂O

5,506 mg Subst. gaben 0,154 cm³ N₂ (20°, 740 mm)

C₁₉H₁₅ONBr₂ Ber. C 52,65 H 3,46 N 3,23%

Gef. „ 52,35 „ 3,67 „ 3,17%

Die Entbromung nach *Busch* und *Stöve* ergab das von *A. v. Baeyer* und *V. Villicher*¹⁾ beschriebene o-Amino-triphenyl-carbinol (XII). An Stelle des früher zum Umkristallisieren verwendeten Benzols, das kein reines Präparat gab, empfehlen wir Lösen von 1,2 g in 10 cm³ warmem Chloroform und Versetzen mit 35 cm³ Petroläther. Beim Stehen in Eiswasser erhält man körnige Kräställchen vom Smp. 122° (Lit. 121°).

C₁₉H₁₇ON Ber. N 5,09 Gef. N 4,87%

Oxydation des 2-Amino-3,5-dibrom-benzophenons (III) mit Chromtrioxyd zu 2,2'-Dibenzoyl-4,6,4',6'-tetra- brom-azobenzol (XVI).

3 g Substanz (III) werden in 40 cm³ Eisessig gelöst und in der Siedehitze tropfenweise mit einer Lösung von 7 g Chromtrioxyd in 10 cm³ Wasser und 20 cm³ Eisessig versetzt. Bei der Oxydation entwickelt sich Brom durch Zerstörung eines Teils der Substanz. Nach weiterem einstündigem Sieden hat sich ein dunkelrotes Pulver ausgeschieden, das nach Erkalten abgesaugt wird, Ausbeute 0,4 g²⁾. Durch Umkristallisieren aus 25 cm³ Amylalkohol erhält man kleine orangefarbene Nädelchen vom Smp. 242°. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist dunkelrot und wird durch Zusatz eines Tropfens Salpetersäure dunkelgrün.

3,859 mg Subst. gaben 6,340 mg CO₂ und 0,860 mg H₂O

6,346 mg Subst. gaben 0,231 cm³ N₂ (19°, 740 mm)

15,451 mg Subst. gaben 16,195 mg AgBr

C₂₆H₁₄O₂N₂Br₄ Ber. C 44,19 H 1,98 N 3,96 Br 45,26%

Gef. „ 44,81 „ 2,49 „ 4,14 „ 44,61%

Oxydation des 2-Aminobenzophenons (II) zu 2,2'-Di- benzoyl-azobenzol (XVII).

3 g o-Amino-benzophenon werden in 50 cm³ Eisessig auf dem Wasserbad gelöst und eine Lösung von 9 g Chromtrioxyd in 10 cm³ Wasser und 5 cm³ Eisessig im Abstand von je 10 Minuten in 3 Portionen zugegeben. Bei jeder Zugabe erfolgt ein Aufsieden und die Flüssigkeit wird violettröt. Nachträglich wird noch etwa 10 Minuten

¹⁾ B. 37, 3197 (1894).

²⁾ Durch kürzere Reaktionsdauer wäre die Ausbeute wohl zu verbessern.

weiter erwärmt, bis die Farbe rein grün ist. Man kühlt mit Eis und filtriert 0,5 g fast reinen Azokörper ab; der Rest wird durch Wasser gefällt. Ausbeute 1 g oder 33 % der Theorie. Nach Umkristallisieren aus Eisessig liegt der Smp. bei 199—200° (Lit.¹⁾ 200—201°).

6,805 mg Subst. gaben 0,423 cm³ N₂ (19°, 736 mm)
C₂₀H₁₈O₂N₂ Ber. N 7,18 Gef. N 7,20%

Versuche über die *Grignard*-Reaktion des o-Nitro-benzaldehyds.

Da *L. Berlingozzi*²⁾ über diese Reaktion nur kurze Angaben macht, seien folgende Erfahrungen mitgeteilt: 30 g reiner o-Nitro-benzaldehyd (technischer Aldehyd durch Destillation im Vakuum gereinigt) werden in 200 cm³ absolutem Äther gelöst und auf 0° gekühlt. Unter sorgfältiger weiterer Kühlung gibt man mit einer Geschwindigkeit von 2 Tropfen pro Sekunde eine durch Glaswolle filtrierte gekühlte *Grignard*-Lösung aus 38,4 g Brombenzol, 120 cm³ Äther und 5,6 g Magnesium hinzu. Dies entspricht 1,2 Mol *Grignard*-Verbindung auf 1 Mol Aldehyd. Das hellbraune Additionsprodukt fällt pulvrig aus, während es bei weniger guter Kühlung sofort verharzt. Nach beendetem Zutropfen (60—70 Minuten) röhrt man die Mischung über Nacht bei Zimmertemperatur und zerlegt mit Eiswasser und 50 cm³ halbkonz. Salzsäure. Der Äther wird mit Natriumhydrogensulfit (NaHSO₃), Soda und Wasser gewaschen, mit Calciumchlorid getrocknet und abdestilliert. Der Rückstand ist eine dickflüssige dunkelbraune Masse, die in der Kälte zäh wird, ohne zu krystallisieren. Ausbeute 40—41 g. Durch Lösungsmittel wurde keine Krystallisation erreicht. Versuche zur Destillation im Vakuum ergaben 2 g Phenol und 1,3 g Diphenyl³⁾; die Hauptmenge war nicht destillierbar.

Umsetzungsversuche mit Essigsäure-anhydrid, Phosphortrichlorid oder -tribromid, Chlorwasserstoffgas in Benzol sowie Phenylisocyanat ergaben keine definierten Körper. Das Versagen der letzteren Reaktion macht es zweifelhaft, ob überhaupt o-Nitro-benzhydrol vorliegt; es könnte auch sein Äther vorhanden sein. Trotzdem gelingt die Oxydation der rohen Substanz nach *L. Berlingozzi*; sie lieferte 26 g rohes o-Nitro-benzophenon neben 0,6 g einer sauren Substanz.

Universität Basel, Anstalt für organische Chemie.

84. Über Steroide und Sexualhormone.

(69. Mitteilung⁴⁾).

Über die Beziehungen des $\Delta^{5,6;20,22}$ -3,21-Dioxy-nor-choladiensäure-lactons zu Uzarigenin

von L. Ruzicka, Pl. A. Plattner und A. Fürst.

(15. V. 41.)

Vor kurzem⁵⁾ haben wir durch Einwirkung von Bromessigester und Zink auf $\Delta^{5,6}$ -3,21-Diacetoxy-pregnanon-(20) Verbindungen erhalten, denen das Kohlenstoffgerüst der natürlichen Aglucone der

¹⁾ *P. Carré*, C. r. **148**, 493 (1909); Bl. [4] **5**, 284 (1909); Ann. chim. [8] **19**, 220 (1910). Die Oxydation von m- und p-Amino-benzophenon mit Kaliumpermanganat in Eisessig zu den entsprechenden Azokörpern ist von *Th. Posner* beschrieben, B. **35**, 2352 (1902).

²⁾ Atti R. Accad. Lincei **19**, I, 332 (1934); C. **1934**, II, 601; siehe auch C. **1939**, I, 2197.

³⁾ Vgl. *H. Gilman* und *R. M. Cracken*, Am. Soc. **51**, 821 (1929); C. **1929**, I, 2407.

⁴⁾ 68. Mitt. *M. W. Goldberg* und *S. Studer*, Helv. **24**, 478 (1941).

⁵⁾ 66. Mitt. *L. Ruzicka*, *T. Reichstein* und *A. Fürst*, Helv. **24**, 76 (1941).