

Anonyme. Journal für praktische Chemie...1834 (I)-. 1929 . Sept. 1928-Febr. 1929.

1/ Les contenus accessibles sur le site Gallica sont pour la plupart des reproductions numériques d'oeuvres tombées dans le domaine public provenant des collections de la BnF. Leur réutilisation s'inscrit dans le cadre de la loi n°78-753 du 17 juillet 1978 :

*La réutilisation non commerciale de ces contenus est libre et gratuite dans le respect de la législation en vigueur et notamment du maintien de la mention de source.

*La réutilisation commerciale de ces contenus est payante et fait l'objet d'une licence. Est entendue par réutilisation commerciale la revente de contenus sous forme de produits élaborés ou de fourniture de service.

Cliquer [ici pour accéder aux tarifs et à la licence](#)

2/ Les contenus de Gallica sont la propriété de la BnF au sens de l'article L.2112-1 du code général de la propriété des personnes publiques.

3/ Quelques contenus sont soumis à un régime de réutilisation particulier. Il s'agit :

*des reproductions de documents protégés par un droit d'auteur appartenant à un tiers. Ces documents ne peuvent être réutilisés sauf dans le cadre de la copie privée sans l'autorisation préalable du titulaire des droits.

*des reproductions de documents conservés dans les bibliothèques ou autres institutions partenaires. Ceux-ci sont signalés par la mention Source Gallica.BnF.fr / Bibliothèque municipale de ... (ou autre partenaire). L'utilisateur est invité à s'informer auprès de ces bibliothèques de leurs conditions de réutilisation.

4/ Gallica constitue une base de données, dont la BnF est producteur, protégée au sens des articles L341-1 et suivants du code la propriété intellectuelle.

5/ Les présentes conditions d'utilisation des contenus de Gallica sont régies par la loi française. En cas de réutilisation prévue par un autre pays, il appartient à chaque utilisateur de vérifier la conformité de son projet avec le droit de ce pays.

6/ L'utilisateur s'engage à respecter les présentes conditions d'utilisation ainsi que la législation en vigueur, notamment en matière de propriété intellectuelle. En cas de non respect de ces dispositions, il est notamment passible d'une amende prévue par la loi du 17 juillet 1978.

7/ Pour obtenir un document de Gallica en haute définition, contacter reutilisation@bnf.fr.

JOURNAL
FÜR
PRAKTISCHE
CHEMIE

GEGRÜNDET
VON
OTTO LINNÉ ERDMANN.

FORTGESETZT VON
HERMANN KOLBE UND E. VON MEYER.

BAND 228



1 9 2 9

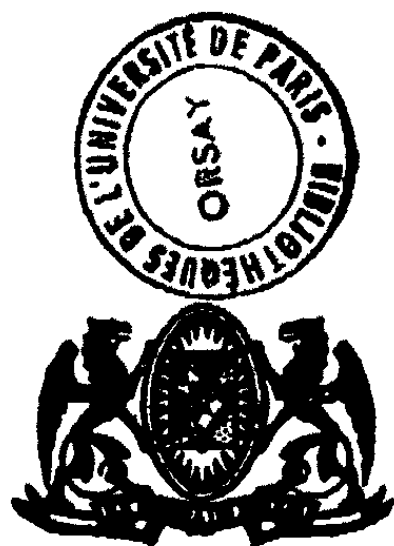
LEIPZIG / VERLAG VON JOHANN AMBROSIOUS BARTH

JOURNAL
FÜR
PRAKTISCHE
CHEMIE
NEUE FOLGE

HERAUSGEGEBEN VON
J. BREDT, A. DARAPSKY
K. ELBS, O. FISCHER, F. FOERSTER
P. PFEIFFER, B. RASSOW

GESCHÄFTSFÜHRENDER HERAUSGEBER
PROF. DR. B. RASSOW
LEIPZIG

BAND 120



1 9 2 9

LEIPZIG / VERLAG VON JOHANN AMBROSIOUS BARTH

Wiederabdruck der im „Journal für praktische Chemie“ veröffentlichten
Abhandlungen ohne vorherige Genehmigung ist nicht gestattet.

Aufsätze,
die zur Veröffentlichung im „Journal für praktische Chemie“ bestimmt
sind, wolle man an die Verlagsbuchhandlung Johann Ambrosius Barth,
Leipzig, Salomonstr. 18 b, senden.

Printed in Germany.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig

1. The first part of the document is a list of names.

2. The second part is a list of dates.

3. The third part is a list of times.



Inhalt

zu Band 120

(Neue Folge)

Erstes und zweites Heft

(September 1928)

	Seite
Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Gießen.	
K. Elbs und O. H. Schaaf: Zur Kenntnis der Azopikrinsäure. Mit 8 Figuren	1
Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Technischen Hochschule Braunschweig.	
F. Krauss und G. Schrader: Zur Kenntnis der Cyanverbindungen der Platinmetalle. IV. Cyano-oxo-Salze des Osmiums	36
B. N. Rutowski und I. W. Winogradowa: Über das Vorkommen von d- β -Pinen	41

Drittes, viertes und fünftes Heft

(Oktober 1928)

Mitteilungen aus dem Laboratorium für angew. Chemie und Pharmazie der Universität Leipzig.	
Gustav Heller: Umwandlung von Chinazolonen in Triazolinderivate. (Nach Versuchen von Willi Köhler, Siegfried Gottfried, Herbert Arnold und Helmut Herrmann)	49
Gustav Heller und Ludwig Hessel: Über 4-Chlor-2-aminobenzoessäure	64
Ernst Darmstaedter: Zur Geschichte des Äthers (Diäthyläthers)	74

	Seite
Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Heidelberg.	
192. Alfred Bertho: Die Reaktionen der starren Azide. (Zusammenfassende Abhandlung).	89
Mitteilung aus dem Laboratorium für angew. Chemie und Pharmazie der Universität Leipzig.	
Ernst Deussen: Untersuchungen in der Mono- und Sesquiterpenreihe	119

Sechstes und siebentes Heft

(November 1928)

Mitteilung aus dem Laboratorium für Lebensmittel- und Gärungschemie der Technischen Hochschule in Dresden.	
A. Heiduschka und H. Schuster: Beiträge zur Kenntnis der Fettsäureglyceride	145
Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Gießen.	
K. Brand und A. Modersohn: Beitrag zur Kenntnis der Reduktion aromatischer Mono- und Polynitroverbindungen	160
J. Trautenberg und E. Wasserman: Chlorierung des Naphthalins in Benzollösung	177
Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Upsala, Schweden.	
Bertil Englund: Über einige Verbindungen von α -Glykolen mit Arsensäure und Arson-essigsäure . . .	179
Mitteilung aus dem Institut für organische Chemie der Technischen Hochschule Wien. Vorstand: Prof. Dr. Friedrich Böck.	
Karl Beaucourt und Eckhard Hämmerle: Präparatives zur Nitrierung des Phenols	185

Achtes Heft

(November 1928)

Mitteilung aus dem Laboratorium für angew. Chemie und Pharmazie der Universität Leipzig.	
Gustav Heller: Bernsteinsäurederivate aus Acylbenzylcyaniden. (Nach Versuchen von Helmut Herrmann und Gerhard Spielmeyer).	193

Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität
Gießen.

K. Brand und Heinrich Pabst: Untersuchungen in der Triphenylmethanreihe. (Gleichzeitig 12. Mitteilung über Thiophenole)	199
A. E. Tschitschibabin: Zur Frage nach der Existenz einer zweiten Oxalsäure	214
F. Chemnitius: Über eine Methode der technischen Ge- winnung des Scopolamins	221

Neuntes und zehntes Heft

(Januar 1929)

Mitteilung aus dem Chemischen Technikum in Odessa.

P. Petrenko-Kritschenko: Über das Gesetz der Periodizität. Mit 2 Figuren	225
Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn. Heinrich Rheinboldt und Kurt Schneider: Mole- külverbindungen organischer Jodide mit Schwefel. Mit 12 Figuren	238
Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Breslau. K. H. Slotta und K. R. Jacobi: Über organische Queck- silberbasen und ihre Salze. Mit 8 Figuren	249

Elftes und zwölftes Heft

(Februar 1929)

Mitteilung aus der Organischen Abteilung des Chemischen
Instituts der Universität Rostock.

F. Bachér: Studien zur Truxin- und Truxillsäuresyn- these. Mit 8 Figuren	301
Autorenregister	339
Sachregister	342
Formelregister	351



2413-108

27-67

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der
Universität Gießen

Zur Kenntnis der Azopikrinsäure

Von

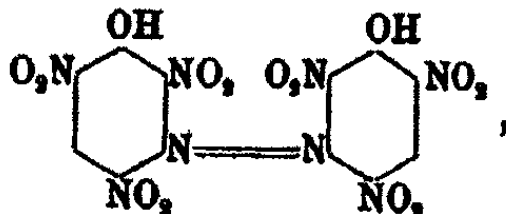
K. Elbs und O. H. Schaaf

Mit 8 Figuren

(Eingegangen am 19. Juni 1928)

Theoretischer Teil

Die Azopikrinsäure, das 2,4,6,2',4',6'-hexanitro-5,5'-di-
oxyazobenzol,



wurde zum erstenmal von K. Elbs und F. Schliephake¹⁾ durch Nitrierung von m-Azophenol in konzentrierter Schwefelsäurelösung und unter Zusatz von rauchender Schwefelsäure mit einem Überschuß an Kaliumnitrat bei niedriger Temperatur dargestellt.

Bei der großen Bedeutung, welche die Pikrinsäure in der Sprengstoff- und Farbstoffindustrie besitzt, war es von Interesse, die chemischen und physikalischen Eigenschaften der Azopikrinsäure kennen zu lernen und mit denen der Pikrinsäure zu vergleichen.

Die Untersuchungen Schliephakes über die Leitfähigkeit der Azopikrinsäure ergaben, daß wir es mit einer sehr starken zweibasischen organischen Säure zu tun haben, die fast doppelt so stark in wäßriger Lösung dissoziiert ist als ihr Analogon, die Pikrinsäure.

¹⁾ F. Schliephake, Inaug.-Diss. Gießen 1923.

I. In dieser Arbeit wurde versucht, Ester und Äther der Azopikrinsäure, die seither noch unbekannt waren, zu bilden, wobei sich herausstellte, daß eine Veresterung dieser starken Säure unmöglich ist. Die Äther der Azopikrinsäure, die sehr leicht verseifbar sind, wurden ganz rein nur auf Umwegen gewonnen. Sie zeigten eine sehr auffallende Farbvertiefung gegenüber der Azopikrinsäure, die wohl auf eine intramolekulare Umlagerung unter Bildung von aci-Äthern schließen läßt.

Die Äther der Nitrophenole, des o-, p-, m-Nitrophenols, sowie des Trinitrophenols, die schon lange bekannt sind, sind in reinem Zustande fast farblos. Auch die beiden von uns hergestellten m-Nitroäthoxy- und Nitromethoxybenzole zeigten keine Färbung.

Daß sich aber die Isomerie der Nitrophenole nicht allein auf die Salze, sondern auch auf die Ester erstreckt, hat Hantzsch¹⁾ untersucht und beweisen können; er hat aus den Silbersalzen der Nitrophenole mit Halogenalkylen in geringer Menge Äther erhalten, die im Gegensatz zu den Isomeren farbig waren. Diese Äther haben die Tendenz, sich in den farblosen, echten Nitrophenoläther umzulagern.

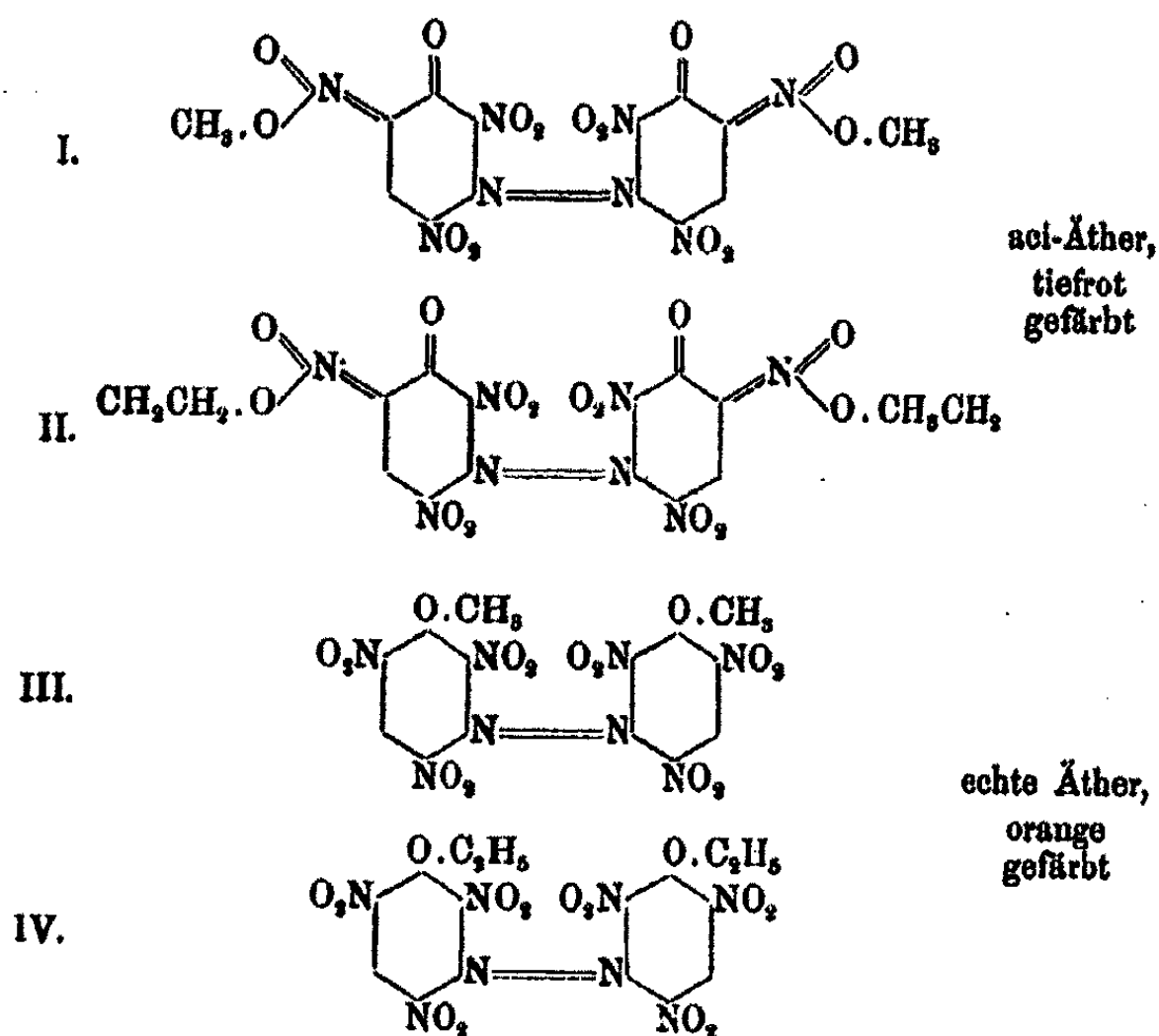
Während das Nitrierungsprodukt des m-Azoanisols und m-Azophenetols kaum dunkler orange gefärbt ist, als die zugehörigen nicht nitrierten Azoäther und deshalb auch eine weniger intensive Farbe hat, als die rotgelbe Azopikrinsäure, fanden wir, daß die Farbe des Methyläthers der Azopikrinsäure nach einmaligem Umkrystallisieren aus Eisessig und Alkohol in Rot umschlug, und daß sich der Äther besonders leicht zur Säure verseifen ließ. Die qualitative Beobachtung genügte, um die wesentliche Farbvertiefung der Methylverbindung festzustellen. Der Äthyläther wurde nun aus Alkohol umkrystallisiert und daraus in Form einer dunkel rotgelben krystallinischen Verbindung erhalten.

Die Vermutung liegt nahe, daß ebenfalls bei den Estern der Azopikrinsäure eine intramolekulare Umlagerung schon durch den Eisessig hervorgerufen wird und deshalb eine chinoid konstituierte Verbindung angenommen werden kann. Für die chinoide Form spricht vielleicht auch der Umstand, daß An-

¹⁾ Ber. 39, 1073 (1906); 40, 380 (1907).

lagerungsverbindungen mit aromatischen Kohlenwasserstoffen nicht nachgewiesen werden konnten.

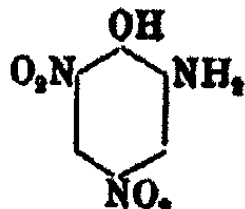
Deshalb kann auch die Farbvertiefung und Konstitution dieser Ester im Sinne der Hantzschschen Umlagerungstheorie gedeutet werden:



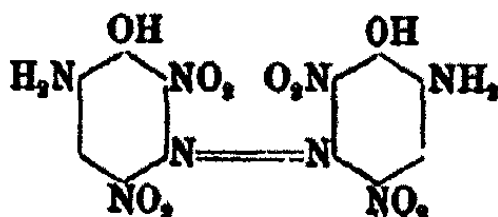
Wenn auch für die Annahme der chinoiden Konstitution vieles spricht, dürfte doch, nach den Untersuchungen Balys¹⁾, der feststellte, daß bei den Nitroverbindungen die Absorptionsbänder bei ganz anderen Konzentrationen erscheinen als bei den Chinonen, und daß die Kurven der nitrierten Dimethylaniline mit denen der nitrierten Aniline sehr große Ähnlichkeit aufweisen, die chinoide Bindung bei den Nitrophenolsalzen und -äthern etwas zweifelhaft geworden sein, so daß die Frage nach der Konstitution der vorliegenden roten Äther noch einer genaueren Aufklärung bedarf. Ausgeschlossen erscheint es nicht, daß auch Ursachen wie Valenzelektronenlockerungen bei der Farbvertiefung mitgespielt haben können.

¹⁾ Baly, Tuck, Marsden, Journ. Chem. Soc. 97, 571.

II. Das Reduktionsprodukt der Pikrinsäure bei partieller Reduktion ist ein bekannter Farbstoff, die Pikraminsäure.

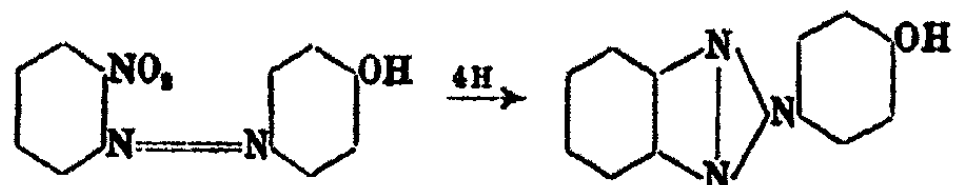


Es wurde nun auch versucht, die Azopikrinsäure partiell zu reduzieren, um auf diese Weise die Azopikraminsäure zu erhalten.



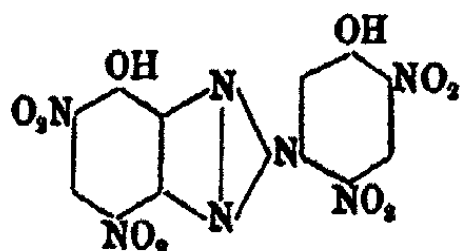
Jedoch nach verschiedenen Methoden mit erprobten Reduktionsmitteln gelangten wir immer wieder zu einem Reduktionsprodukt, das die gesuchte Azopikraminsäure nicht sein konnte.

Da die Azoverbindungen, die eine zu der Azogruppe in o-Stellung benachbarte Nitrogruppe besitzen, bei der Reduktion der letzteren sehr leicht einen Triazolring bilden, z. B. wird Nitrobenzolzophenol zu dem Oxyphenylphentriazol reduziert,



so lag diese Vermutung bei der Azopikrinsäure sehr nahe. Deshalb wurden die Reduktionen späterhin so ausgeführt, daß nur 4 Mol Wasserstoff auf 1 Mol Azopikrinsäure angewandt wurden, und diese neue Verbindung näher untersucht.

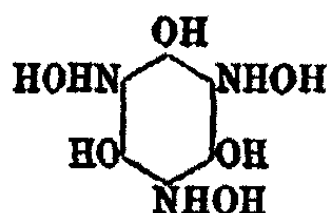
Elementaranalysen und eine katalytische Reduktion mit naszierendem Wasserstoff ergaben dann auch wirklich, daß der neuen Verbindung folgende Konstitution zukommt:



Der neue Körper wäre als Pentanitrodioxyphenylphentriazol zu bezeichnen.

Nach den ausgeführten Reduktionsversuchen oder in Betracht der Tatsache der leichten Bildung des Triazolrings, scheint die Darstellung der Azopikraminsäure kaum möglich.

III. Die Azopikrinsäure erwies sich gegen Alkali sehr unbeständig. Natronlauge zersetzte die Azopikrinsäure zu braunen schmierigen Produkten, die nicht weiter untersucht werden konnten, während Pottasche und Soda, im Überschuß angewandt, die Säure abbauen, aber dafür ein neues einheitliches Produkt bilden, das sich leicht oxydiert. Nach gut übereinstimmenden Verbrennungen dürfte eine neue Verbindung mit folgender Konstitution vorliegen:



Das Oxydationsprodukt erwies sich als identisch mit dem bereits bekannten Trinitrophloroglucin.

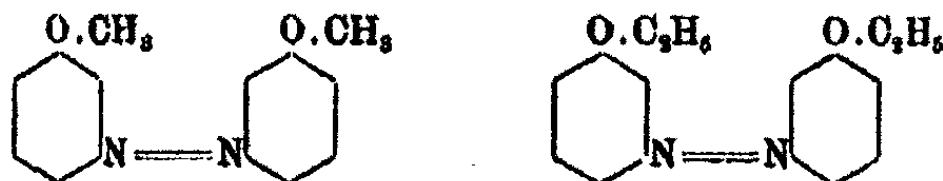
IV. Da die Ausbeute an reinem m-Azophenol bei der Diazotierung und dem Verkochen des diazotierten m-Nitranilins nur sehr schlecht ist — sie beträgt in den seltensten Fällen bis zu 55% —, sahen wir uns veranlaßt, die Diazotierung schon bei dem m-Nitranilin vorzunehmen und dieses zum m-Nitrophenol zu verkochen. Das in guter Ausbeute gewonnene m-Nitrophenol zum Azophenol zu reduzieren, war die weitere Aufgabe. Der Versuch, das m-Nitrophenol elektrolitisch zu reduzieren, welcher schon früher nach einer unveröffentlichten Arbeit von Elbs und Klappert unternommen worden war, sowie die Reduktion mit Zinkstaub und Natronlauge erwiesen sich als unbrauchbar.

Die glatte Reduktion zu ganz reinem Azoprodukt war erst möglich nach Schutz der Hydroxylgruppen durch Alkylieren.



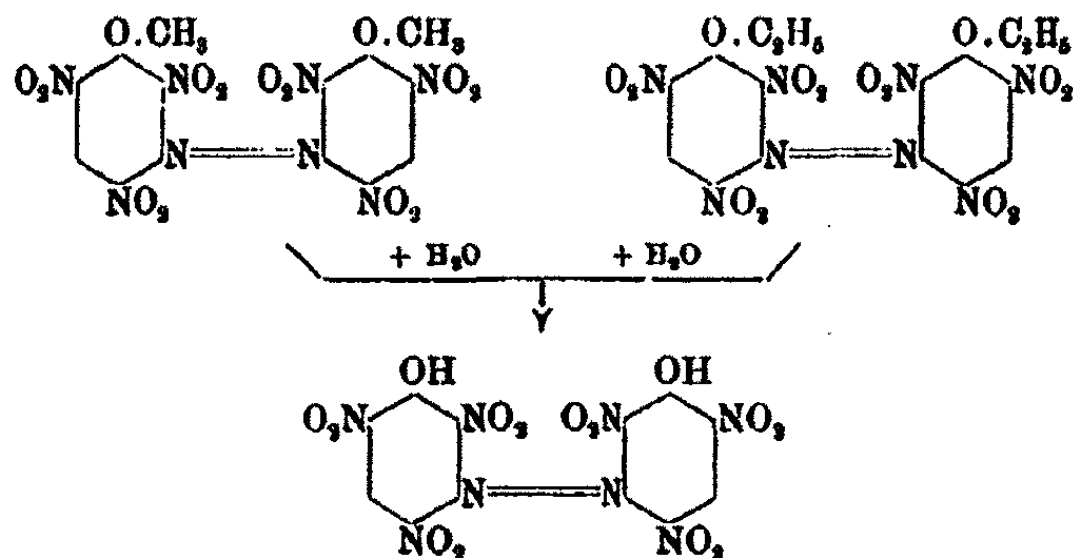
Es wurde der Methyl- und Äthyläther des m-Nitrophenols reduziert. Im Gegensatz zu der Reduktion des m-Nitranilins erhielten wir bei der Reduktion der beiden vorgenannten Äther

mit Zinkstaub und Natronlauge nach einmaligem Umkrystallisieren sofort ganz reines m-Azoanisol und Azophenetol.



Während das m-Azoanisol und m-Azoxyphenetol noch unbekannt waren, wie auch ihre sehr unbeständigen Hydrazoverbindungen, fanden wir in der Literatur das m-Azophenetol in einer ungefähr vor 50 Jahren von Buchstab¹⁾ ausgeführten Arbeit erwähnt. Dieser erhielt die Verbindung auf anderem Wege, und zwar durch Behandeln von m-Nitrophenetol mit Natriumamalgam. Wenn auch Buchstab die Verbindung nicht näher untersucht hat, so scheint es sich doch bei der ungefähren Übereinstimmung der Schmelzpunkte um die nämliche Substanz zu handeln.

Die Nitrierung der alkylierten m-Azophenole bei tiefer Temperatur mit konzentrierter Salpetersäure in konzentrierter Schwefelsäurelösung unter Zusatz von rauchender Schwefelsäure führte ebenfalls zu reinen Hexanitroprodukten, die sich sehr leicht mit Wasser zur Azopikrinsäure verseifen ließen.



Dieses Verfahren gibt bessere Ausbeuten, da die lästigen Nebenprodukte bei der Reduktion und die Verharzung beim Verkothen zum Phenol kaum beobachtet worden sind. Auf diese Art ist ein Weg gefunden, Azopikrinsäure schnell und in größerer Menge zu erhalten.

¹⁾ Buchstab, dies. Journ. [2] 29, 299 (1884).

V. Die optischen Eigenschaften der Azopikrinsäure und deren Salze verglichen mit denen des m-Azophenols und der Pikrinsäure sind eingehend mit dem gewöhnlichen Spektralapparat, sowie mit dem König-Martensschen Spektralphotometer untersucht worden. Die Ergebnisse werden erst am Schluß im Zusammenhang betrachtet werden.

Experimenteller Teil

Darstellung der Azopikrinsäure und ihrer Äther

Die Azopikrinsäure wurde nach K. Elbs und F. Schliephake¹⁾ und durch Verseifen des m-Hexanitroazoanisols bzw. -phenetols dargestellt.

Darstellung des Hexanitroazoanisols und Hexanitroazophenetols

Das m-Nitranilin wird diazotiert und mit Wasser zum Nitrophenol verkocht. Das m-Nitrophenol wird dann äthyliert bzw. methyliert und der m-Nitrophenoläther zur Azoverbindung reduziert.

I. Reduktion von alkyliertem m-Nitrophenol zum Alkylderivat des m-Azophenols

a) Reduktion des m-Nitroanisols zu m-Azoanisol

In einem Rundkolben von 1— $\frac{1}{2}$ Liter werden 40 g m-Nitroanisol in 300—400 ccm Alkohol gelöst, auf dem Wasserbade zum Sieden erhitzt und die Flüssigkeit mit einem Rührer, der durch einen Kugelkühler geführt wird (während zweckmäßigerweise auch seitlich ein Rückflußkühler angebracht ist), dauernd in Bewegung gehalten. Dann werden etwa 50 g Zinkstaub (je nach Reinheitsgrad) und 200 ccm Natronlauge (40 g NaOH auf 100 ccm) allmählich zugegeben. Nach 2—3 Stunden entfärbt sich die Lösung etwas und wird jetzt durch einen Heißwassertrichter abfiltriert bzw. abgenutscht und der Filterrückstand mit wenig warmem Alkohol von dem noch anhaftenden Azoxyprodukt befreit. Das Filtrat wird eingeeengt und in wenig kaltes Wasser gegossen, falls die Krystallisation nicht schon

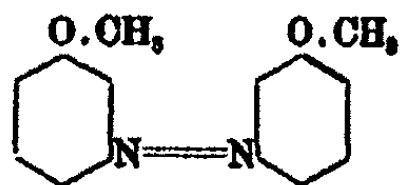
¹⁾ K. Elbs u. F. Schliephake, Ber. 55, (1922); Inaug.-Diss. Gießen 1923.

vorher erfolgt sein sollte, das ausgefallene Azoxyprodukt abgenutscht und mehrmals mit Wasser ausgewaschen. Mit Äther aus dem Filtrat ausgezogenes Azoxyanisol erhielt man sofort rein mit dem Schmp. 49° in gelben Krystallen, die sich an der Luft leicht röten. Die Substanz wird weiterhin in 300 ccm Alkohol gelöst und unter sofortiger Zugabe von 15 g Natronlauge auf dem Wasserbade unter Verwendung eines Rückflußkühlers zum Sieden erhitzt. Unter Umschütteln werden nach und nach 18 g Zinkstaub zugegeben und noch eine Stunde zum Sieden erhitzt. Die Flüssigkeit wird durch einen Heißwassertrichter abfiltriert und auf 100 ccm eingeeengt. Schon in der Wärme scheiden sich reichlich fein orangegelbe Nadeln ab. Auf der Nutsche abgesaugt, werden die Krystalle mehrmals mit Wasser nachgewaschen, getrocknet und das Filtrat im Bedarfsfalle zur Erzielung einer guten Ausbeute ausgeäthert.

Die neue Verbindung bildet, aus Alkohol umkrystallisiert, schöne feine orangegelbe Nadeln, die bei $76-77^{\circ}$ schmelzen.

Die Ausbeute beträgt 80%. Die Verbindung ist in Aceton, Alkohol, Äther, Benzol, Eisessig leicht löslich, etwas löslich in Salzsäure, unlöslich in Wasser.

Der Analyse zufolge kommt ihr folgende Formel zu:



20,190 mg gaben 51,125 mg CO_2 und 10,985 mg H_2O .

6,475 mg „ bei einem Barometerstand von 720 mm und $T = 17^{\circ}\text{C}$ ein Volumen von 0,71 ccm N.

Berechnet für $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_2$:

C	69,39
H	5,83
N	11,57

Gefunden:

69,08 %
6,06 „
11,95 „

Die neue Verbindung wird als m-Dimethoxyazobenzol oder mit Rücksicht auf ihre Darstellung aus m-Nitroanisol als m-Azoanisol bezeichnet.

Über Azoxyverbindungen ist von Rotarski¹⁾ gearbeitet worden, der in seinen Arbeiten den Unterschied zwischen den

¹⁾ Rotarski, Ber. 41, 865 (1908).

gewöhnlichen und anisotropflüssigen Azoxyverbindungen festlegen wollte.

So wurde von ihm bereits das m-Azoxyanisol durch Behandeln des m-Nitroanisols mit einer Lösung von metallischem Natrium in Methylalkohol dargestellt. Die Schmelzpunkte der bei beiden Verfahren gefundenen Azoxyverbindungen stimmen ungefähr überein. Rotarski glaubte, auch durch Destillation des m-Azoxyanisols mit Eisenfeile zu dem Azoanisol gekommen zu sein, wobei es sich aber, was der von ihm angegebene Schmelzpunkt am besten beweist, nur um ein Gemisch von Azoxy- und Azoprodukt gehandelt haben kann.

Auch wurde bei den vorliegenden Untersuchungen gefunden, daß der Sauerstoff der Azoxygruppe nur schwer abgegeben wird. Das Hydrazoprodukt, das auch noch unbekannt war, erhält man durch weitere Reduktion mit Zinkstaub und Natronlauge; es wurde nicht näher untersucht. Es löst sich etwas schwer in Alkohol und wird in Lösung beim Erwärmen unter gleichzeitigem Einblasen von Luft wieder vollständig zur Azoverbindung oxydiert.

b) Reduktion des m-Nitrophenetols zu m-Azophenetol

Da die Reduktion von m-Nitroanisol gute Ausbeuten an ganz reinem m-Azoprodukt ergab, schien es interessant, auch das Verhalten des m-Nitrophenetols bei der alkalischen Reduktion näher zu untersuchen.

Während das m-Azoanisol zuerst hier dargestellt worden war, so war es schon früher, nach einer sehr alten Literaturangabe, Buchstab¹⁾ gelungen, das m-Azophenetol durch Behandeln des m-Nitrophenetols mit Natriumamalgam zu erhalten. Er gelangte so zu einer Verbindung, die bei 90—91° schmilzt und in orangegelben Prismen (aus Alkohol) krystallisiert. Nach den hier folgenden Untersuchungen scheint es sich bei beiden Darstellungsmethoden um die nämliche Substanz zu handeln. Azoxy- und Hydrazoprodukte dieses Phenetols waren jedoch bisher unbekannt.

Die Reduktion des m-Nitrophenetols wurde wie beim m-Nitroanisol nicht elektrolytisch, sondern mit Zinkstaub aus-

¹⁾ Buchstab, *dis. Journ.* [2] 29, 299 (1884).

geführt. Die elektrolytische Reduktion würde bei diesen beiden alkylierten Nitrophenolen selbstverständlich ebensogut durchzuführen sein.

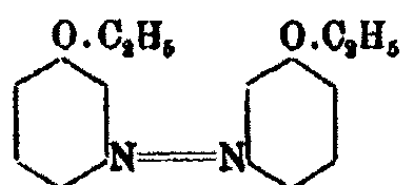
Die neue Substanz krystallisiert aus Alkohol in orangegelben stumpfen Prismen von Schmp. 75—76°.

Das Azoxyphenetol, von dem keine Elementaranalysen gemacht worden sind, wird nun abermals in Alkohol gelöst, mit 20 g Natronlauge versetzt und am Rückflußkühler unter allmählicher Zugabe von 20 g Zinkstaub zwei Stunden zum Sieden erhitzt. Die Reaktion ist beendet, wenn die Lösung gelbe Farbe zeigt. Die Lösung wird heiß abfiltriert, eingeengt, worauf sich dann beim Erkalten orangegelbe Krystalle abscheiden.

Das Hydrazoprodukt krystallisiert in hellgelben, fast farblosen Krystallen vom Schmp. 78—80°.

Aus Alkohol umkrystallisiert, erhält man die Azoverbindung in Form langer, flacher Prismen von oranger Farbe Schmp. 90°.

Nach der ausgeführten Analyse kommt der Verbindung folgende Konstitution zu:



19,865 mg gaben 51,53 mg CO₂ und 12,07 mg H₂O.

6,275 mg „ bei einem Barometerstand von 720 mm und T = 17° C ein Volumen von 0,624 cem N.

Berechnet für C₁₆H₁₈O₂N₂:

C	71,07
H	6,71
N	10,37

Gefunden:

70,77 %
6,79 „
10,86 „

m-Diäthoxyazobenzol oder m-Azophenetol ist leicht löslich in Alkohol, Benzol, Aceton, Eisessig und Äther, unlöslich in Wasser.

Ausbeute 80—85 %.

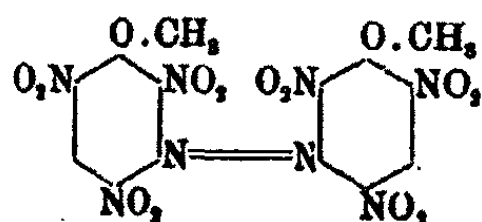
Die gute Darstellungsweise dieser beiden Azoäther gab mir nun Veranlassung, Nitrierungsversuche anzustellen, um auf diesem Wege zu den entsprechenden Äthern der Azopikrinsäure zu gelangen.

II. Nitrierung des m-Azoanisols und Azophenetols zu dem Hexanitro-azoanisol bzw. -phenetol

a) Nitrierung des m-Azoanisols

Die trockene Substanz wird zuerst fein zerrieben, 4 g Azoanisol werden dann unter Eiskühlung in eine Lösung von 14 g Kaliumnitrat in 100 ccm konzentrierter Schwefelsäure unter Schütteln allmählich eingetragen. Das Gemisch färbt sich unter Lösung des Azoanisols rot. Es ist darauf zu achten, daß sich am Rand des Kolbens keine ungelösten Teilchen absetzen, deren äußere Schicht nur vollkommen nitriert ist. Nach längerem Schütteln und nach mehrstündiger Einwirkung des Nitriergemisches setzt man noch 15—20 ccm rauchende Schwefelsäure zu, schüttelt wieder einige Zeit, indem man den Kolben kühlt, und läßt hierauf das Reaktionsprodukt in kaltem Wasser über Nacht stehen. Das Nitrierungsprodukt gibt man nach und nach unter Schütteln in eine Eis-Wassermischung und filtriert das ausfallende helle, rotgelbe Produkt sofort ab. Das Filtrat enthält keinerlei gelöste Nitroverbindung mehr, so daß hierbei keine Verseifung eingetreten sein kann. Der Filterrückstand wird zweimal mit kaltem Wasser ausgewaschen. Die rotgelbe Substanz wird an der Luft getrocknet. Aus Eisessig wurde sie zuerst umkrystallisiert. Sie bildet kleine dunkelrotgelbe Nadeln mit dem Schmp. 126°. Späterhin wurde die neue Nitroverbindung nur noch aus reinem Methylalkohol umkrystallisiert. Kleine rote bis rotbraune Krystalle, die bei 127° schmelzen.

Die Verbindung ist leicht in Eisessig, weniger in kaltem Alkohol und Äther löslich, ganz unlöslich in Wasser. Daß Nitrogruppen eingetreten waren, konnte schon an dem explosionsartigen Verpuffen beim schnellen Erhitzen des nitrierten Äthers erkannt werden. Nach gut übereinstimmenden Elementaranalysen kommen wir also auch bei der Nitrierung des m-Azoanisols zu einem Hexanitroprodukt, dem 2,4,6,2',4',6'-Hexanitro-5,5'-dimethoxyazobenzol



21,455 mg gaben 28,875 mg CO₂ und 3,540 mg H₂O.

8,71 mg „ bei einem Barometerstand von 720 mm und einer Temperatur von 17° ein Volumen von 0,72 ccm N = 21,21 %.

Berechnet für C ₁₁ H ₉ O ₁₁ N ₃ :		Gefunden:
C	82,81	83,08 %
H	1,57	1,84 „
N	21,88	21,21 „

Auf diese Weise gelangten wir zu dem Methyläther der Azopikrinsäure, der sich sehr leicht zur Säure verseifen läßt. Aus Benzol ließ sich der Äther nicht umkrystallisieren; es trat immer Verharzung auf, aber es scheint trotzdem einwandfrei festgestellt, daß sich eine Benzolanlagerungsverbindung analog der Azopikrinsäure nicht gebildet hat.

Doppelverbindung mit Kohlenwasserstoffen haben sich sowohl bei dem Methyl- wie beim Äthyläther der Azopikrinsäure nicht gebildet. Auch in der Literatur fanden wir nichts über solche Anlagerungsverbindungen bei den Pikrinsäureäthern. Daß die Hydroxylgruppen bei der Pikrin- bzw. Azopikrinsäure an der Bindung beteiligt sind, ist nach den Arbeiten von Pfeiffer¹⁾ sehr unwahrscheinlich. Fernerhin haben A. Werner²⁾ und P. Pfeiffer³⁾ verschiedene Versuche und Überlegungen angestellt, die ihnen über die Bildung dieser Kohlenwasserstoffanlagerungsverbindungen zu folgenden Schlüssen Veranlassung gaben: Die Wasserstoffatome der nitriden Komponente sind unbeteiligt an der Bindung mit der benzoiden, denn Trinitromesitylen gibt ebenso charakteristische Farbreaktionen wie seine Grundsatzsubstanz, das Trinitrobenzol. Träger der Bindungsfähigkeit sind vielmehr die Nitrogruppen, zumal auch aliphatische Nitrokörper mit aromatischen Kohlenwasserstoffen farbige Lösungen ergeben.

Die soeben besprochenen Versuche und Betrachtungen ließen uns den berechtigten Schluß ziehen, daß auch die beiden vorliegenden Hexanitroazophenoläther solche Molekülverbindungen mit aromatischen Kohlenwasserstoffen bilden.

¹⁾ P. Pfeiffer, a. a. O., S. 224.

²⁾ A. Werner, Ber. 42, 4824 (1909).

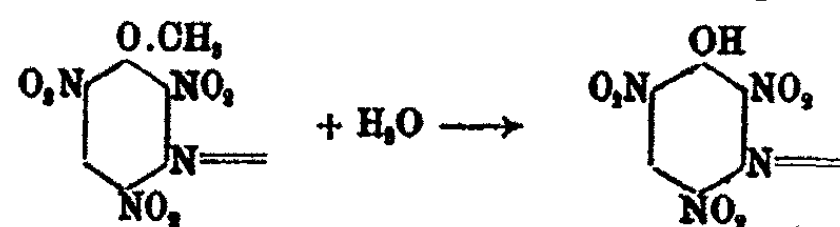
³⁾ P. Pfeiffer, Organ. Molekülverbindung.

Aus diesem Grunde wurde nochmals reiner, aus Alkohol umkrystallisierter Nitroäther mit Benzol einige Zeit am Rückflußkühler gekocht und dann, da nach dem Erkalten Kristallisation nicht eintrat, die Lösung in einer Glasschale an der Luft bis zur Trockne verdunsten gelassen.

0,12 g der Substanz wurden abgewogen und dann auf 90—100° erhitzt. Der Gewichtsverlust betrug 0,025 g. Eine Benzolanlagerung hatte demnach nicht stattgefunden. Die 25 mg, die beim Erhitzen abgegeben wurden, können auf geringe Verseifung des Äthers zur Azopikrinsäure zurückzuführen sein.

Da sich die Pikrinsäureäther sehr leicht in die aci-Form umlagern, was Hantzsch¹⁾ einwandfrei nachgewiesen hat — eine Beobachtung, die ja auch bei den Azopikrinsäureäthern gemacht worden ist —, scheint das Verhalten der in der Hauptsache vorliegenden aci-Form des Äthers nichts Auffälliges, und durch diese intramolekulare Umlagerung mit der damit verbundenen Veränderung zweier an der Molekülverbindung sonst beteiligter Nitrogruppen eine Erklärung gefunden zu sein.

Verseifung der Nitroverbindung zur Azopikrinsäure,



Die vollständige Verseifung tritt schon ein, wenn die Substanz (2 g) 15 Minuten mit Wasser gekocht wird. Am besten führt man die Verseifung in der Weise aus, daß man die Substanz in verdünnter 20—30 prozent. alkoholischer Lösung unter Zugabe von einigen Tropfen Salzsäure am Rückflußkühler kocht. Den nach dem Abkühlen erhaltenen Niederschlag krystallisiert man aus Benzol um. Die Azopikrinsäure wurde sogleich rein vom Schmp. 238° erhalten.

Ein anderes Verfahren ist, den Äther, der in Alkohol gelöst ist, einige Minuten mit der berechneten Menge festen Natriumhydroxyds zu kochen (Überschuß an NaOH darf nicht angewandt werden, da die Azopikrinsäure nicht alkalibeständig

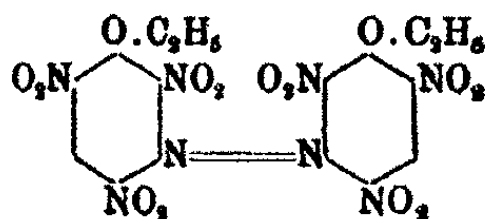
¹⁾ A. Hantzsch, Ber. 39, 1078 (1906).

ist). Die dunkelrote bis braune Flüssigkeit wird nach dem nicht vollständigen Erkalten mit Salzsäure bis zur sauren Reaktion versetzt. Der erhaltene Niederschlag wird filtriert und mit ganz wenig kaltem Wasser ausgewaschen. Aus Benzol umkrystallisiert, erhält man wieder reine Azopikrinsäure, die einen Schmp. von 236° zeigt. Die Verseifung geht so leicht, daß sie bei geringen Mengen am einfachsten durch Kochen mit verdünntem Alkohol ausgeführt werden kann.

b) Nitrierung des m-Azophenetols

Die trockene Substanz wird gut pulverisiert und das m-Azophenetol wie bei a) nitriert. Das Nitrierungsprodukt krystallisiert man aus Äthylalkohol um. Die neue Verbindung bildet kleine rote bis rotgelbe Krystalle vom Schmp. $188-139^{\circ}$. Sie ist leicht löslich in Eisessig, weniger in kaltem Alkohol, Benzol und Äther. In Wasser unlöslich.

Nach ausgeführten Stickstoffbestimmungen erhalten wir bei der Nitrierung (unter vorausgehender Sulfonierung) des m-Azophenetols das 2,4,6,2',4',6'-Hexanitro-5,5'-diäthoxyazobenzol



5,840 mg gaben bei einem Barometerstand von 720 mm und T. 17° ein Volumen von 1,05 ccm N = 20,11%.

Berechnet für $C_{16}H_{12}O_{14}N_8$:

N 20,74

Gefunden:

20,11 %

Der Äthyläther läßt sich ebenfalls leicht zur Säure verseifen und zeigt auch ebendieselbe Farbvertiefung beim Umkrystallisieren aus wasserfreiem Alkohol oder Eisessig, wie der zuvor behandelte Methyläther.

Ester und Äther der Azopikrinsäure

I. Ester

Das Verhalten der starken zweibasischen Azopikrinsäure, keine Ester zu bilden, bietet nichts Unerwartetes.

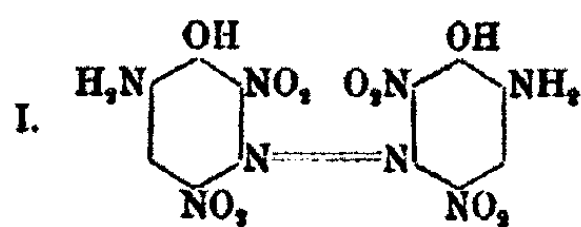
II. Äther

Ganz rein wurden die Äther nur auf dem Wege über die Nitrierung des m-Azoanisols und m-Azophenetols gewonnen.

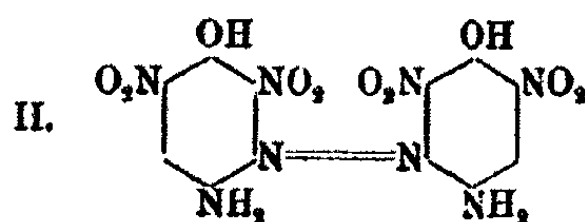
Die Reduktion der Azopikrinsäure

Partielle Reduktion

Die Versuche, durch partielle Reduktion das Diaminotetra-nitrodioxyazobenzol, die Azopikraminsäure, zu gewinnen, wurden nach genauerer Kenntnis der Pikraminsäure unternommen. In neutraler Lösung wurde die Azopikrinsäure mit drei verschiedenen Reduktionsmitteln, nämlich NaSH, NH_4SH und NaHSO_3 , partiell zu reduzieren versucht.



bzw.



Verbindung I würde die Azopikraminsäure vorstellen. Verbindung II ist die der Isopikraminsäure¹⁾ analoge Isoazopikraminsäure; da aber bei der gewöhnlichen Reduktion der Pikrinsäure das Isoprodukt nur in geringer Menge erhalten wird, so dürfte diese zweite Möglichkeit auch für die Azopikraminsäure auszuschalten sein.

Reduktion mit NaSH.

Die Reduktion wurde zuerst analog der Pikrinsäurereduktion nach den Angaben von K. Brand²⁾ ausgeführt.

3 g Azopikrinsäure werden in 30 ccm Wasser auf dem Wasserbade in einer kleinen Porzellanschale gelöst und dann mit Sodalösung vorsichtig neutralisiert. Es wurde ganz reines, lufttrockenes Ätznatron zur Herstellung der Natriumhydro-sulfidlösung angewandt. Es mußte bei den kleinen Mengen,

¹⁾ Vgl. dort Ber. 38, 1593 (1905).

²⁾ K. Brand, dies. Journ. [2] 74, 471 (1906).

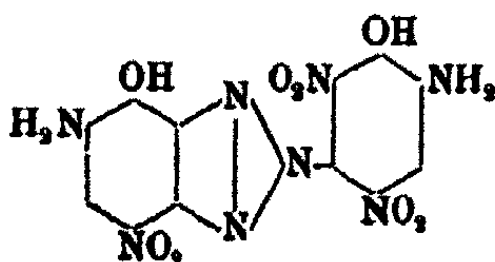
die partiell reduziert werden sollten, und in Anbetracht der sechs Nitrogruppen sehr genau gearbeitet werden, um lästige Nebenprodukte zu vermeiden.

(Auf 1 Mol Azopikrinsäure werden 8 Mol Natronlauge angewandt.) Die gesuchte Aminosäure wird mit verdünnter Essigsäure in Freiheit zu setzen versucht. Während bei der Reduktion der Pikrinsäure die Pikraminsäure sich sofort ausscheidet, mußte hier die Lösung weiter eingeeengt werden, worauf nach dem Abkühlen ein Teil des Reduktionsproduktes ausfiel. Die braunschwarze Masse wurde abgesaugt und getrocknet. Sie erwies sich in verdünnter sowie konzentrierter Salzsäure auch bei längerem Erhitzen als unlöslich. Qualitative Untersuchungen ergaben dann auch, daß ein salzsaures Salz nicht vorliegt. Die dunkelbraune Substanz wurde daraufhin auf ihre Löslichkeit in verschiedenen Medien untersucht. In Wasser, Äther, Benzol, Petroläther und Chloroform ist sie unlöslich, in heißem Alkohol etwas löslich, aber leicht löslich in Aceton und Eisessig. Aus diesen beiden Lösungsmitteln die Substanz umzukrystallisieren, gelang nicht. Die neue Verbindung krystallisiert nicht, was auch Mikroskopbeobachtungen beweisen konnten. Sie bildet ein dunkelbraunes, amorphes Pulver und verbrennt beim schnellen Erhitzen lebhaft ohne große Detonation unter Zurücklassung von viel Kohle. Sie schmilzt nicht, sondern verkohlt zwischen 230—270°. Beim schnellen und starken Erhitzen verpufft sie bei 275°.

Der im Filtrat zurückgebliebene Teil wurde daraufhin näher untersucht. Da auch dieses Reduktionsprodukt in der anfänglich zugesetzten Essigsäure leicht löslich scheint, wurde die Substanz mit einigen Tropfen Salzsäure gefällt, abfiltriert und getrocknet. Dieses Reduktionsprodukt, das sonst die Eigenschaften der vorher besprochenen dunkelbraunen Substanz zeigt, ist dagegen etwas löslicher in Alkohol. Daraus gereinigt, kann es nur wieder durch starkes Einengen der Lösung bzw. Fällen mit Salzsäure gewonnen werden. Die Substanz ist etwas heller gefärbt, nicht krystallin, schmilzt aber unter Zersetzung bei 175—180°. Dieselbe Reduktion wurde noch mehrmals wiederholt, wobei bis zu 5 g Substanz angewandt wurden (1,03 g NaOH). Bei den weiteren Reduktionen wurde jedoch nicht mehr mit Essigsäure angesäuert, sondern direkt mit verdünnter Salzsäure

(die Hydroxylgruppen regeneriert), wobei die neue Verbindung fast vollständig ausfiel. Da das Reduktionsprodukt in Benzol unlöslich ist, konnte etwa unveränderte Azopikrinsäure mit Benzol entfernt werden.

Es war anzunehmen, daß in beiden Verbindungen die orthoständige Nitrogruppe reduziert worden war und mit der Azogruppe den Triazolring gebildet hatte. Die dunkler gefärbte und nicht schmelzende Substanz wäre dann vielleicht als die Triazolpikraminsäure anzusehen, der folgende Konstitution zukommen würde:



Um einwandfrei die Bildung einer Triazolverbindung nachweisen zu können und um die neue Verbindung ganz rein zu erhalten, wurde die Reduktion so ausgeführt, daß 4 Mol Wasserstoff auf 1 Mol Azopikrinsäure angewandt wurden.

2 g azopikrinsaures Natrium wurden deshalb in Wasser gelöst und in einem kleinen Rundkolben NaSH-Lösung unter Schütteln allmählich eingetragen (auf 1 g Substanz 0,07 g NaOH). Die neue Verbindung ist leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Aceton, wenig löslich in heißem Wasser. Die Substanz kristallisiert nicht und fällt nur schwer aus dem Lösungsmittel aus. Durch Zusatz eines Tropfens Salzsäure scheidet sie sich jedoch sofort rein aus. Das braune amorphe Pulver verbrennt beim Erhitzen sehr lebhaft und hinterläßt viel unverbrannten Kohlenstoff. Es schmilzt zersetzt bei 176—180°.

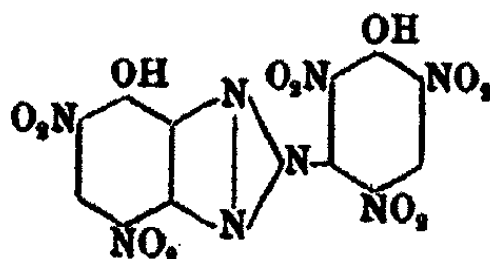
Die Konstitution der neuen Verbindung kennen zu lernen und festlegen zu können, schien uns mit einer Kohlenstoff-Wasserstoff- und Stickstoffbestimmung nicht genügend gewährleistet.

Deshalb wurde eine katalytische Reduktion der Verbindung mit Wasserstoff nach der Methode von K. Brand und J. Steiner¹⁾ ausgeführt.

¹⁾ K. Brand u. J. Steiner, Ber. 55, I, 875 (1922).

0,2255 g angewandte Substanz verbrauchten 186,7 ccm Wasserstoff. Die für die Reaktion von fünf Nitrogruppen berechnete Menge an Wasserstoff beträgt 167,6 ccm. Demnach sind fünf Nitrogruppen reduziert worden. Die 19 ccm mehr verbrauchten Wasserstoff liegen, da die Reduktion fünf Tage dauerte, im Bereich der Fehlergrenze. Das Reduktionsergebnis liefert den einwandfreien Beweis, daß fünf Nitrogruppen in der Verbindung vorliegen müssen, da eine Reduktion des Triazolrings unter diesen Umständen nicht eintritt.

Dieser Reduktionsbestimmung und einer Elementaranalyse zufolge kommt der Verbindung diese Konstitution zu:



17,28 mg gaben 20,122 mg CO₂ und 1,878 mg H₂O.

Berechnet für C₁₃H₄O₁₁N₈:

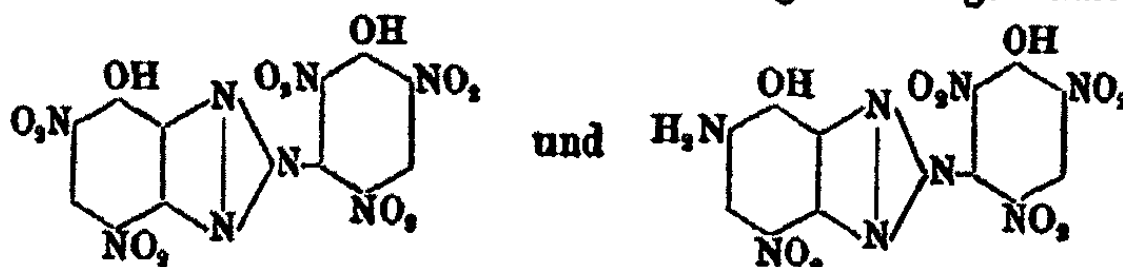
C 81,86
H 0,89

Gefunden:

82,18 %
1,24 „

Die Verbindung wird als Pentanitrodioxyphenylphentriazol oder mit Rücksicht auf ihre Darstellung aus Azopikrinsäure als Triazolpikrinsäure bezeichnet. Sie zieht direkt rotbraun auf Seide und Wolle auf und unterscheidet sich durch eine größere Waschbarkeit von der Azopikrinsäure.

Auch das leichter lösliche Reduktionsprodukt der ersten Reduktionen mit 12 Mol Wasserstoff wurde analysiert. Eine Kohlenwasserstoffbestimmung einer bei 190° schmelzenden Substanz wurde ausgeführt, die zu dem Schluß Veranlassung gab, daß ein Gemisch dieser beiden Verbindungen vorliegen dürfte:



18,940 mg gaben 23,210 mg CO₂ und 3,965 mg H₂O.

Berechnet für C₁₃H₄O₁₁N₈:

C 81,86
H 0,892

C₁₃H₆O₈N₈:

86,78
2,05

Gefunden:

83,43 %
2,28 „

Nach den hier vorliegenden Untersuchungen scheint die (synthetische) Darstellung der Azopikraminsäure auf dem Reduktionswege kaum mehr möglich zu sein. Eher wäre daran zu denken, daß man unter günstigen Bedingungen durch Behandlung mit Ammoniak einen Austausch zweier Nitrogruppen gegen zwei Aminogruppen bewirken könnte.¹⁾ Jedoch kann sich die Azopikrinsäure auch Ammoniak gegenüber gerade so wenig beständig zeigen, wie wir es bei der Einwirkung von anderen Alkalien auf die Säure jetzt kennen lernen sollen.

Das Verhalten der Azopikrinsäure gegenüber Pottasche.

Die Azopikrinsäure, die von starken Mineralsäuren nicht angegriffen wird, zeigt ein ganz anderes Verhalten gegenüber Alkali.

Konzentrierte Natronlauge z. B. zersetzt die Azopikrinsäure zu braunen schmierigen Produkten, die nicht weiter untersucht wurden.

Auch Schliephake²⁾ fand bei der Darstellung des Kaliumsalzes der Azopikrinsäure, daß ein Überschuß an Pottasche unbedingt zu vermeiden ist, da sonst eine Zersetzung der Säure eintritt.

Von uns wurde bei der Darstellung des Kaliumsalzes ebenfalls diese Beobachtung gemacht und fernerhin gefunden, daß nach erreichter Neutralisation der Säure weiterhin eine schwache Gasentwicklung auftritt, die Lösung mehr braun gefärbt wird und einen Stich ins Gelbgrüne erhält.

Bei der Reduktion der Azopikrinsäure in neutraler Lösung und der dazu vorausgegangenen Neutralisation mit Soda wurden bei einem angewandten Überschuß an Soda ähnliche Wahrnehmungen gemacht.

Um die hierbei auftretenden Vorgänge genauer zu untersuchen, wurde auf folgende Weise verfahren:

2,6 g Azopikrinsäure wurden in einer Porzellanschale in heißem Wasser gelöst, auf dem Wasserbade erwärmt und allmählich die genau berechnete Menge Pottaschelösung (0,302 g reines K_2CO_3 in 10 ccm Wasser) unter Rühren zugegeben.

¹⁾ O. H. Schaaf, Inaug.-Diss. Gießen 1928.

²⁾ Inaug.-Diss. Gießen 1923.

Unter heftiger Kohlensäureentwicklung geht die Reaktion vor sich. Nach einiger Zeit scheidet sich schon ein Teil des Kaliumsalzes aus. Da die Reaktion nicht quantitativ verläuft und die Neutralisation an der aufhörenden Gasentwicklung, wie wir später sehen werden, nicht zu erkennen ist, wurde das Ende der Reaktion mit Phenolphthalein bestimmt, indem noch so viel verdünnte Pottaschelösung hinzugegeben wurde, bis eine schwache Rotgelbfärbung des angewandten Indicators eintrat.

Die Lösung wurde erkalten gelassen und von dem ausgefallenen Produkt ungefähr ein halbes Gramm abfiltriert. Das entstandene Kaliumsalz bildete die bereits bekannten schönen rot bis rotbraunen Krystalle, die äußerst explosiv sind.

Der andere Teil des noch in Lösung befindlichen bzw. auskrystallisierten Kaliumsalzes wurde mit etwas Wasser verdünnt und auf dem Wasserbade erhitzt. Nach weiterem Zusatz von Pottaschelösung trat wiederum eine schwache Gasentwicklung auf, die zuerst als entweichende Kohlensäure aufgefaßt werden durfte. Durch Einengen dieser Lösung schied sich beim Erkalten eine braune Substanz aus. Das nach dem Trocknen gelbbraun aussehende Krystallpulver wurde nochmals in Wasser gelöst und mit verdünnter Salzsäure versetzt, um das freie Phenol wieder zu gewinnen. Die in Wasser gelöste Substanz wurde durch die Mineralsäuren, analog dem Verhalten der Pikrin- und Azopikrinsäure, ausgefällt, abgenutscht und getrocknet. Die neue dunkelgelbe Verbindung, die frei vom Kaliumsalz ist, ist leicht löslich in Benzol, Alkohol, Äther und Wasser. Sie wurde aus Benzol umkrystallisiert. Es konnten kleine rotgelbe Krystalle (die in der Überzahl vorhanden waren) neben schwach gelb gefärbten, länglichen, platten Prismen erkannt werden. Die schwerer lösliche, rotgelbe Verbindung wurde deshalb von der leichter löslichen, gelben durch fraktionierte Krystallisation getrennt.

Der Schmelzpunkt der rotgelben Verbindung liegt bei 157—158°, während die gelben Krystallnadelchen bei 110° schmelzen. Weiter wurden diese beiden Verbindungen vorläufig nicht untersucht.

Es scheint nicht ausgeschlossen, daß die Nitrogruppen der Azopikrinsäure durch Eintritt des fünften Substituenten, den

Azostickstoff, weniger fest an den Benzolkern gebunden sind, als die drei Nitrogruppen bei der Pikrinsäure und deshalb durch den Einfluß der Pottasche leicht abgespalten werden können. Diese Vermutung blieb aber schon deswegen sehr unwahrscheinlich, weil in der neuen Verbindung weder eine Substanz vom Charakter des m-Azophenols, noch der m-Mono-, Dinitro- bzw. Pentanitroazophenolverbindungen, die uns alle bekannt sind, vorliegen konnte. Dem Schmelzpunkt der neuen rotgelben Verbindung wären deshalb diejenigen des

1. m-Azophenols	Schmp. 208—209°
2. Mononitroazophenol	„ 205°
3. Pentanitroazophenol	„ 191°
4. Hexanitroazophenol	„ 240°
5. Unbekannte rotgelbe Verbindung .	„ 157—158°
6. „ hellgelbe Verbindung .	„ 110°

gegenüberzustellen.

Wenn ja auch die Schmelzpunkte der Verbindungen 2 und 3 etwas Auffälliges zeigen, daß nämlich die Pentanitroverbindung einen tieferen Schmelzpunkt als das Mononitroazophenol aufweisen soll, so ist dennoch bei der hier vorliegenden rotgelben, gut krystallinen Verbindung ein Nitroazophenolderivat kaum anzunehmen. Beim Erwärmen auf 60—70° geht die rotgelbe Substanz in die gelbe benzolfreie Verbindung über. Diese Überlegungen führten zu dem Schluß, daß nach Farbe und Schmelzpunkt der rotgelben Substanz weit eher ein Austritt des Azostickstoffs aus dem Benzolkern durch die Pottasche verursacht worden sein kann. Auf die anderen Reaktionen, die noch eingetreten sein können, wollen wir hier noch nicht eingehen und erst das Verfahren beschreiben, das zu einer einheitlichen schwach gelb gefärbten Verbindung geführt hat.

2 g Azopikrinsäure wurden zuerst mit einer Pottaschelösung neutralisiert und dann unter dauerndem Erwärmen auf dem Wasserbade weiter mit konzentrierter Pottaschelösung behandelt. Die schwache Gasentwicklung, die noch kurze Zeit andauerte, wurde mit Bariumhydroxyd auf Kohlensäure geprüft. Eine nennenswerte Trübung trat nicht ein, so daß es sich in der Hauptsache um ein anderes Gas als CO₂ handeln mußte. Zum Schlusse wurden noch 2—3 g feste Pottasche zugefügt und die Lösung einen Augenblick zum Sieden erhitzt. Daraufhin

wurde so lange konzentrierte Salzsäure tropfenweise zugegeben, bis die Kohlensäureentwicklung aufhörte und die braune Farbe der Lösung in ein durchsichtiges Rot umschlug. Die Lösung wurde nach dem Erkalten zweimal mit Äther ausgeschüttelt.

Das Reaktionsprodukt ist in Äther sehr leicht löslich und krystallisiert nur schwer in kleinen, schwach gelb gefärbten Nadelchen aus.

Das auffällige Verhalten der Lösung gegenüber Alkalizusatz, die Gelbfärbung, sowie der Farbumschlag in Rot beim Ansäuern mit Salzsäure veranlaßten uns, nähere Versuche darüber anzustellen. Ungefähr 1 mg der aus Äther auskrystallisierten Nadelchen wurde in Wasser gelöst. Ein Teil der gelben Lösung wurde dann auf den eventuell eintretenden Farbumschlag mit den gebräuchlichsten Säuren untersucht.

I. Farbumschlag mit Säuren.

Ein Tropfen verd. HCl	bewirkt rosa Färbung
" " " H_2SO_4	" rosa-rote Färbung
" " " HNO_3	" rosa Färbung ¹⁾
" " " CH_3COOH	" rosa-orange Färbung
Eingel. Kohlensäure	" keine Färbung

Der andere Teil der gelben Lösung wurde mit verdünnter Salzsäure ganz vorsichtig angesäuert; der Farbumschlag tritt schon nach einem Tropfen ein.

II. Farbumschlag mit Alkali.

Verdünnte Pottaschelösung	bewirkt gelbe Färbung
" Sodalösung	" gelbe "
" Ammoniaklösung	" gelbe "
" Natronlauge	" gelbe "

Diese Versuche erbrachten den Beweis, daß die neue Verbindung äußerst empfindlich auf Säuren und Basen noch bei großer Verdünnung reagiert und mit den besten Indicatoren zu wetteifern vermag.

Die Verbindung krystallisiert in feinen, schwach gelb gefärbten Nadelchen vom Schmp. 166° . Außerdem erhält man aus der Mutterlauge etwas dunkler gefärbte gelbe Nadelchen vom

¹⁾ Nach einer Stunde tritt Entfärbung ein, die auf zersetzenden bzw. nitrierenden Einfluß der Salpetersäure zurückzuführen ist. Oxydation ist das Wahrscheinlichste.

Schmp. 145—150°. Beide Substanzen schmelzen unter Zersetzung und Braunfärbung. Obwohl die Schmelzpunkte fast 20° auseinander liegen, muß es sich gemäß Farbe, Krystallform, chemischen Verhaltens und guter übereinstimmender Analysen um zwei sehr verwandte und leicht ineinander übergehende Verbindungen handeln.

Die Verbindung Schmp. 166° sowie Schmp. 146° sind sehr leicht löslich in Äther, Alkohol, Eisessig und heißem Wasser, ferner löslich in Benzol und verdünnter Salzsäure, Schwefelsäure usw. Sie sind mit Wasserdämpfen flüchtig, ihre ätherischen bzw. alkoholischen Lösungen oxydieren sich besonders leicht an der Luft und haben einen benzaldehydartigen Geruch. Die Substanzen, erhitzt, verbrennen unter Entwicklung sehr stechend riechender Gase. Der gelbe Körper schmeckt ferner stark bitter. Diese letzten Eigenschaften sprachen für die Anwesenheit von Stickstoff, weshalb ein qualitativer N-Nachweis als praktisch erachtet wurde.

Der in der Substanz noch vorhandene Stickstoff konnte einwandfrei nachgewiesen werden. Außerdem wurde eine Probe der gelben Verbindung mit Zinkstaub in wäßriger Lösung gekocht und so zu reduzieren versucht. Die gelbe Lösung dunkelte und wurde rotbraun, um nach einiger Zeit ganz farblos zu werden. Ein Teil der entfärbten Flüssigkeit wurde abfiltriert. Die farblose Flüssigkeit schlug sofort in ein schönes Blauviolett um und schied nach einstündigem Stehen — während man zwischendurch öfters mit Luft geschüttelt hatte — ein dunkelgefärbtes Pulver aus.

Großes Interesse bot nun die Frage nach der Zusammensetzung des auf diese Weise erhaltenen gelben Körpers. Es wurden zu diesem Zwecke mehrere gut übereinstimmende Elementaranalysen von beiden gelben Körpern ausgeführt.

I. Verbindung Schmp. 166°.

5,10 (3,50) mg Substanz gaben bei einem Barometerstand von 750 mm und einer Temperatur von 21° (28° ein Volumen von 0,753 (0,519) ccm = 16,5% (16,4%) N. Zur Bestimmung des Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalts wurde die Substanz mikroanalytisch verbrannt. Sie verbrannte im Gegensatz zur Azopikrinsäure ganz ruhig.

5,52 (2,43) mg angewandte Substanz gaben 6,26 (2,67) mg CO₂ und 2,13 (0,99) mg H₂O, entsprechend 80,95% (80,84%) C und 4,82% (4,57%) H.

	Gefunden:	
	Nr. 1	Nr. 2
C	80,95	80,84 %
H	4,82	4,57 „
N	16,50	16,40 „

II. Verbindung Schmp. 146—148°.

5,29 mg Substanz gaben bei einem Barometerstand von 719 mm und einer Temperatur von 20° ein Volumen von 0,81 ccm = 16,47% N.

20,31 mg angewandte Substanz gaben 21,72 mg CO₂ und 8,120 mg H₂O, entsprechend 29,17% C und 1,72% H.

	Gefunden:	Nr. 3
C		29,17%
H		1,72 „
N		16,47 „

Nach den hier vorliegenden Analysen dürfen wir mit Bestimmtheit annehmen, daß es sich bei den gelben Körpern vom Schmp. 146 und 166° um sehr verwandte, ganz ähnliche Verbindungen handelt, die für das Auge kaum merkliche Farbunterschiede zeigen. Die Verbindung 146° besitzt einen geringeren Kohlenstoff-Wasserstoffgehalt und scheint daher das Oxydationsprodukt der Verbindung 166° zu sein. Beide Körper schmelzen unter Zersetzung, verbrennen beim Erhitzen unter Entwicklung ganz stechend riechender Gase und schmecken stark bitter. Sie sind in den üblichen Lösungsmitteln leicht löslich und zeigen aus Benzol umkrystallisiert keine Farbvertiefung, bilden also keine Molekülverbindungen mit aromatischen Kohlenwasserstoffen. Die Substanzen werden nicht durch Mineralsäuren gefällt, wie es von den Polynitrophenolen bekannt ist.

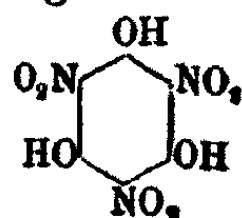
An dieser Stelle die Vermutungen und alle Berechnungen, die zur Anklärung der Konstitution des gelben Körpers geführt haben, zu besprechen, würde zu weitgehend sein.

Schon früher wurde darauf hingewiesen, daß nach bereits erreichter Neutralisation der Azopikrinsäure bei weiterer Behandlung mit Pottasche eine schwache Gasentwicklung auftrat. Dieses farb- und geruchlose Gas dürfte als der freiwerdende Azostickstoff aufzufassen sein. NO₂-Dämpfe wurden nicht wahrgenommen.

Die Möglichkeit, daß nur die Azogruppe zerstört worden ist und unter Eintritt weiterer Substituenten, wie z. B. der

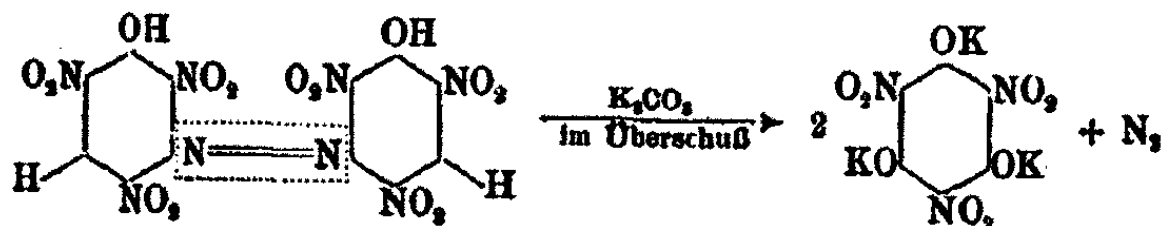
Hydroxylgruppen, ein Phloroglucinabkömmling entstanden ist, sollte nun die Grundlage für weitere Betrachtungen werden.

Es ist bekannt, daß OH-Gruppen den Eintritt der Nitroso-
gruppen sehr erleichtern, so daß also einwertige Phenole leicht
eine, zweiwertige leicht zwei und dreiwertige drei Nitrogruppen
aufnehmen, während in die Kohlenwasserstoffe nur schwer eine
Nitrosogruppe eingeführt werden kann. Dasselbe findet man
auch bei den Nitrierungsangaben der Phenole in der Literatur.
So wurde bei der Nitrierung des Phloroglucins immer nur das
Trinitroprodukt gefunden (ganz gleich, welche Versuchsanord-
nung getroffen wurde), wobei demnach eine Verbindung
folgender Zusammensetzung



entstand. Die Verbindung bildet gelbe Nadeln, die bei 157°
schmelzen. Sie ist eine starke Säure, die Kohlensäure aus
ihren Verbindungen austreibt und mit Basen zu drei Reihen
von Salzen sich vereinigt, zu neutralen, einfach und zweifach
sauren. Alle sind explosiv.

Wie aus dem 2,4,6-Trinitro-1,3,5-tribrombenzol mit Soda-
lösung das Trinitrophloroglucin entsteht, dürfte in etwas anderer
Weise aus der Azopikrinsäure durch die Einwirkung der Pott-
asche das neutrale Kaliumsalz des Trinitrophloroglucins ge-
bildet worden sein, das dann weiter zur Hydroxylaminverbin-
dung reduziert worden ist.

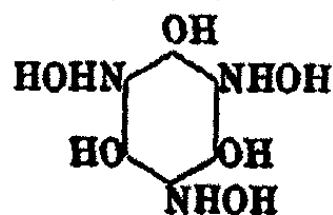


Tatsächlich kamen wir nun auch bei den ersten Versuchen
mit Pottasche zu einer schmutzig orangeroten krystallinen Ver-
bindung, die noch äußerst explosiv war und in wäßriger
Lösung mit etwas Salzsäure als freie Phenolverbindung aus-
gefällt werden konnte. Beide Eigenschaften durften als Beweis-
dafür aufgefaßt werden, daß noch eine Polynitroverbindung
vorlag. Die weiteren Untersuchungen ergaben, daß die gelbe

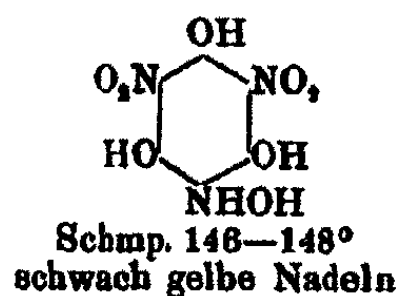
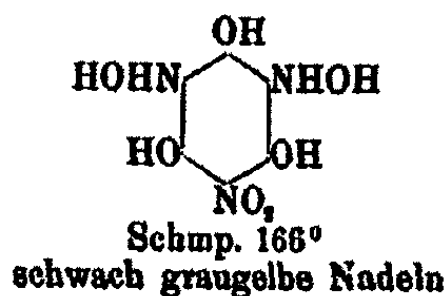
Substanz eine rotgelbe Benzolverbindung liefert, eine Molekülverbindung, die ja den aromatischen Nitroverbindungen eigen ist.

Diese erhaltene Verbindung schmilzt, wie schon früher angegeben, bei 157° und zeigt eine auffallende Übereinstimmung mit dem schon seit langem bekannten Trinitrophloroglucin.

Die folgenden Versuche, die dann mit einem größeren Überschuß an Pottasche und unter stärkerer Erwärmung ausgeführt wurden, ergaben nach Behandlung mit Salzsäure die beiden gelben krystallinen Körper vom Schmp. 166 und 146—148°. Bei diesen Reaktionen dürfte freigewordener Wasserstoff die Nitro- zur Hydroxylamingruppe reduziert haben.

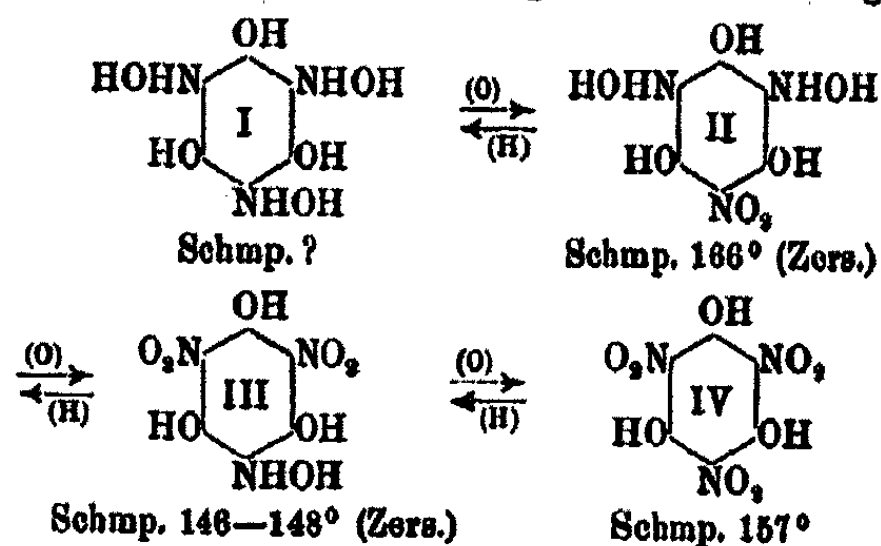


Das auf diese Weise entstandene Trihydroxylamintrioxybenzol ist sehr wenig beständig und oxydiert sich leicht zu den Mono- und Dinitroderivaten der Verbindung, die in Gestalt der beiden analysierten gelben Körper vorliegen dürften. Die Verbindung 166° darf als ein Mononitrodihydroxylaminphloroglucin, die Verbindung 146° als ein Dinitrodihydroxylaminphloroglucin aufgefaßt werden, denen nach den vorausgegangenen Betrachtungen und Analysen die folgende Konstitution zuzukommen scheint:



Die Reaktionen auf Säuren und Basen gibt nur die reine, im Ätherauszug vorliegende, fast farblose Trihydroxylaminphloroglucinverbindung, die auch in Nadeln krystallisiert. Alle Hydroxylaminverbindungen lassen sich, in wäßriger Lösung gekocht, zur Trinitroverbindung oxydieren, was daran zu erkennen ist, daß die neue Verbindung Kohlensäure aus den Carbonaten austreibt und der Farbe nach zu urteilen, ebenfalls drei Salze bildet. Eine bessere Übersicht wird zum Schluß der Betrachtungen über den gelben Körper eine Gegen-

überstellung der berechneten und gefundenen Werte der mit größter Wahrscheinlichkeit vorliegenden Verbindungen geben:



	Berechnet für:			
	I	II	III	IV
	$C_6H_5O_6N_3$:	$C_6H_4O_7N_3$:	$C_6H_5O_8N_3$:	$C_6H_5O_9N_3$:
C	32,76	30,90	29,17	27,59 %
H	4,12	3,02	2,04	1,2 „
N	19,12	18,08	17,01	16,10 „
	Gefunden:			
C	—	30,95 (35)	29,17	— „
H	—	4,32 (57)	1,72	— „
N	—	16,50 (40)	16,47	— „

Von den vier Verbindungen ist nur eine bekannt. Nr. IV, das Trinitrophloroglucin, wurde zuerst von Benedikt¹⁾ im Jahre 1878 hergestellt. Er ging vom Trinitrophloroglucin-kalium aus, das er in kleinen Anteilen einer Salpeterschwefelsäuremischung zusetzte. Die Reaktion ist insofern gefährlich, als sich sehr leicht das an der Oberfläche sofort bildende Trinitrotrioxybenzol von selbst entzündet. Später wurde es auch durch Nitrierung des Acetylderivats leicht gewonnen. Jakson Warren²⁾ gelangte zu dem Trinitrophloroglucin, indem er Trinitrotribrombenzol mit Soda reagieren ließ.

Da nun die Azopikrinsäure durch Verseifung des Äthers leichter gewonnen werden kann, dürften sich Versuche mit größeren Mengen noch erfolgreich fortsetzen lassen und noch interessantere Aufschlüsse über die große Reaktionsfähigkeit der Azopikrinsäure bringen.

¹⁾ Benedikt, Ber. 11, 1876 (1878); Chem. Zentralbl. 1904, 950; Ber. 26, 2185 (1893).

²⁾ Jakson Warren, Amer. 16, 32.

Die optischen Eigenschaften der Azopikrinsäure

Die Leitfähigkeitsmessungen der Azopikrinsäure¹⁾ haben gezeigt, daß wir es mit einer starken zweibasischen organischen Säure zu tun haben, die in wäßriger Lösung ungefähr doppelt so stark als die Pikrinsäure in ihre Ionen dissoziiert ist.

Es interessierte nun auch die optischen Eigenschaften der Azopikrinsäure kennen zu lernen und mit denen der Pikrinsäure zu vergleichen.

Die Messung der Lichtabsorption

In dieser Arbeit wurden die Absorptionsgrenzen innerhalb des Gebietes von etwa λ 700 bis 400 beobachtet.

Die Messungen, deren Ergebnisse in den Fig. 1 und 2²⁾ graphisch dargestellt worden sind, wurden mit dem Spektralapparat (nach Kirchhoff-Bunsen) ausgeführt. Die Spektren folgender Verbindungen wurden untersucht:

Azopikrinsäure in den Lösungsmitteln Äthylalkohol, Wasser und Benzol;

azopikrinsaures Kalium in Wasser;

Pikrinsäure in Wasser.

Es wurden stets äquimolekulare Lösungen gemessen und zum Vergleich der Azopikrinsäure- und Pikrinsäurespektren Wasser als Lösungsmittel angewandt, dessen Absorption so unbedeutend ist, daß sie keinen Einfluß haben konnte. Die Verwendung von destilliertem Wasser ist notwendig, da sonst die in dem Wasser enthaltenen Carbonate azopikrinsäure Salze bilden und dadurch die Messungen ungenau werden. Die Konzentration $\frac{1}{100}$ erwies sich deswegen als geeignet, da diese Lösung von Azopikrinsäure genügend intensiv gefärbt ist und schon weitgehend dissoziiert. Die Absorptionsverhältnisse lassen sich am besten an Hand der folgenden Figuren besprechen:

Fig. 1 zeigt das Absorptionsspektrum der Azopikrinsäure und Pikrinsäure. Es wurden $\frac{1}{100}$ Mol wäßrige Lösungen bei einer Schichtdicke von 10 cm und 1 cm gemessen. Als Abszissen sind die Wellenlängen eingetragen, sowie zur besseren Übersicht die Fraunhoferschen Sonnenlinien eingezeichnet worden.

¹⁾ F. Schliephake, Inaug.-Diss. Gießen 1923.

²⁾ O. H. Schaaf, Inaug.-Diss. Gießen 1928.

Das Spektrum wurde hier graphisch nach Lage und Lichtstärke darzustellen versucht und die Grenzen der Absorption genau eingetragen. Die Absorption der Pikrinsäure bei $d = 10$ cm beginnt bei der Wellenlänge 600 und ist der Azopikrinsäure gegenüber um 104 Wellenlängeneinheiten nach dem roten Ende hin verschoben.

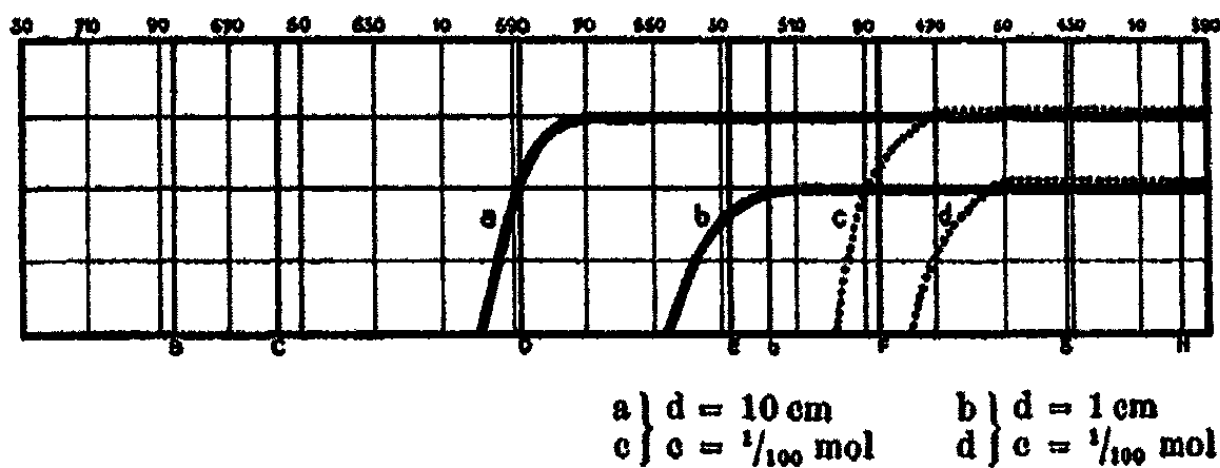


Fig. 1.

Absorptionsspektren der Azopikrinsäure und Pikrinsäure

Zu beobachten ist, daß bei geringerer Konzentration bzw. Schichtdicke die Absorptionsfähigkeit der Azopikrinsäure stärker zurückgeht, als die der Pikrinsäure.

Fernerhin wurde das Spektrum der Azopikrinsäure in verschiedenen Lösungsmitteln, sowie das des Kaliumsalzes ($1/100$ Mol Lösung, Schichtdicken von 5 und 10 cm) untersucht (vgl. Fig. 2).¹⁾

Alkohol vertieft im Gegensatz zur Kundtschen Regel die Farbe der Azopikrinsäurelösung am meisten; die wäßrige Lösung absorbiert am schwächsten. Das Spektrum des Kaliumsalzes zeigt nichts Auffälliges.

In Fig. 2 sind die Absorptionskurven der Azopikrinsäure in verschiedenen Lösungsmitteln und zum Vergleich die der Pikrinsäure aufgezeichnet. Die Messungen wurden in $1/100$ Mol Lösungen unter Anwendung eines Balyschen Absorptionsgefäßes²⁾ ausgeführt. Als Ordinaten wurden die Schichtdicken

¹⁾ O. H. Schaaf, Inaug.-Diss. Gießen 1928.

²⁾ Das von Baly konstruierte Absorptionsgefäß ermöglicht mit Hilfe zweier ineinander verschiebbarer, mit Quarzplatten verschließbarer Glasröhren Messungen von 4–100 mm Schichtdicke vorzunehmen und schnell auf 1 mm genau zu variieren.

in Millimeter aufgetragen, als Abszissen die mit Hilfe einer Eichkurve auf Wellenlängen umgerechneten Skalenteile.

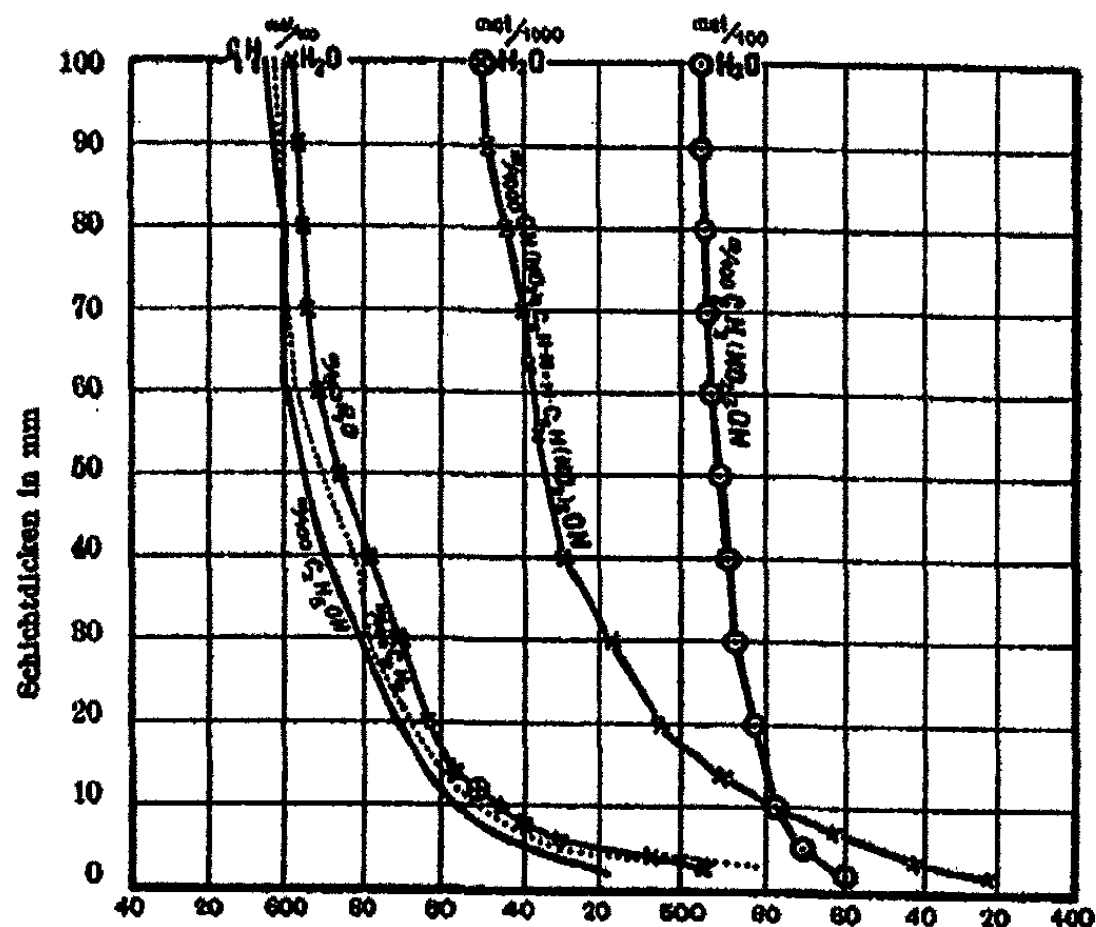


Fig. 2.

Absorptionskurven der Pikrin- und Azopikrinsäure

Die durch die Absorptionsgrenzen festgelegten Kurven zeigen trotz ihrer Verschiebungen nach höheren Wellenlängen eine große Ähnlichkeit und Übereinstimmung des Charakters. Die Absorptionskurven der $\frac{1}{100}$ und $\frac{1}{1000}$ Mol wäßrigen Azopikrinsäurelösungen sind fast gleich und nur parallel verschoben.

Wir sehen, je konzentrierter die Lösung der Azopikrinsäure ist, desto weiter wird die Absorption nach dem roten Ende des Spektrums hin verschoben. Mit steigender Temperatur nimmt in wäßriger Lösung die Farbintensität deutlich zu, um beim Erkalten ebenso schnell wieder auf den ursprünglichen Grad zurückzugehen. Diese Vertiefung durch Temperaturerhöhung konnte durch Erhitzen von wäßrigen und alkoholischen Lösungen genügend beobachtet werden, so daß man sich mit den qualitativen Versuchen begnügen konnte.

Bei der Benzollösung waren diese Wahrnehmungen nicht zu machen.

Die Farbintensität der Azopikrinsäurelösungen ist, obgleich die Säure von indifferenten Lösungsmitteln unverändert gelöst werden sollte, von der Materie des Lösungsmittels stark abhängig.

Die Azopikrinsäurelösungen, auch die des Kaliumsalzes, mit Ausnahme der wäßrigen, sind von fast gleicher Intensität. Benzol und Alkohol bewirken eine Vertiefung, während Wasser eine Aufhellung des Farbtones bewirkt.

Während die tiefe Farbe der Benzollösung auf die Molekülanlagerungsverbindung der Azopikrinsäure mit dem Benzol zurückzuführen ist, kann in der alkoholischen Lösung die Azopikrinsäure in Form einer durch Umlagerung entstandenen Pseudosäure mit chinoider Bindung vorliegen.

Bei der Anwendung stark dissozierender Lösungsmittel konnte die Farbe der Lösung durch den bloßen Vorgang der Ionisation nicht geändert werden, wie der Vergleich der beiden Azopikrinsäurekurven $\frac{1}{100}$ und $\frac{1}{1000}$ Mol (Lösungsmittel: Wasser) deutlich erkennen läßt.

Während man früher annahm, daß bei gleicher Konzentration der Lösung die Schichtdicke geändert werden muß, fand Beer, daß sich der gleiche Effekt erzielen läßt, wenn bei gleich bleibender Schichtdicke die Konzentration geändert wird und stellte deshalb den Satz auf, daß die Schichtdicken umgekehrt proportional den Konzentrationen sein müssen, damit die Lösungen gleich stark absorbieren. Dieses Gesetz von Beer wurde auch bei der Azopikrinsäure bestätigt gefunden, da nämlich die Grenzen der Absorption der $\frac{1}{1000}$ Mol wäßrigen Lösung Azopikrinsäure bei einer Schichtdicke von 10 cm mit denen der $\frac{1}{100}$ Mol-Lösung bei einer Schichtdicke von 1 cm genau übereinstimmen, was auf Fig. 2 gut zu erkennen ist.

Der Vergleich der Pikrinsäurekurve und Azopikrinsäurekurve zeigt, daß bei zunehmender Konzentration der Azolösung die Grenze der Absorption sich beträchtlich nach dem roten Teil des Spektrums verschiebt, also bedeutend intensivere Färbung annimmt, während die Konzentration der Pikrinsäurelösung auf ihre Absorptionskurve ohne wesentlichen Einfluß bleibt und somit auch die Kurve der letzteren Lösung ungefähr doppelt so steil ansteigen kann als die der zweibasischen Säure.

Die Azopikrinsäure absorbiert, wie zu erwarten war, sehr stark, und zwar von Orange bis zum violetten Teil des Spektrums. Die Absorption ist kontinuierlich und beginnt bei einer $\frac{1}{100}$ Mol-Lösung bei 10 cm Schichtdicke auf Wellenlänge 600. Die Pikrinsäurelösung absorbiert dagegen von Wellenlänge etwa 500 ab, also nur den blauen Teil des Spektrums.

Durch diese Messungen ist das Spektralgebiet maximaler Absorption genügend aufgeklärt. Die Absorptionskurven zeigen den mehr oder weniger steilen Abfall der Absorption mit der Wellenlänge.

Die Messungen der Extinktionskoeffizienten

Die genauen optischen Untersuchungen der Azopikrinsäure, wenn wir diese soeben besprochenen als Voruntersuchungen betrachten wollen, wurden mit dem König-Martensschen Spektralphotometer ausgeführt.

Das m-Azophenol, das noch nicht spektralphotometrisch untersucht worden ist, wurde zum Vergleich in die Messungen mit aufgenommen. Extinktionskoeffizientenmessungen der Pikrinsäure und ihrer Salze sind schon mehrmals ausgeführt worden.¹⁾

Mit Hilfe des Spektralphotometers wurde gemessen, wie stark einfallendes Licht bestimmter Wellenlänge beim Durchgang durch den absorbierenden Stoff abgeschwächt wird. Die Stärke der Absorption wird durch den Extinktionskoeffizienten²⁾ bestimmt, der für den Stoff (bzw. die Lösungen der hier zu untersuchenden Verbindungen in bestimmten Medien) eine charakteristische Konstante ist.

In der Fig. 3 sind als Ordinaten die Logarithmen der molaren Extinktionskoeffizienten, als Abszissen die den Skalenteilen entsprechenden Wellenlängen eingetragen.

Die Extinktionskurven geben die absolute Lichtschwächung im ganzen Spektralgebiet wieder. Die tiefsten Punkte der Kurven entsprechen den Gebieten schwächster Extinktion wie

¹⁾ A. Hantzsch, Ber. 39, 4153, 3149 (1906); Chem. Zentralbl. 1905, I, 1080.

²⁾ Erläuterung des Begriffes „Extinktionskoeffizienten“ vgl. H. Ley, Farbe und Konstitution S. 9.

der Farbe der gemessenen Verbindungen und weisen daher die kleinsten Extinktionskoeffizienten auf.

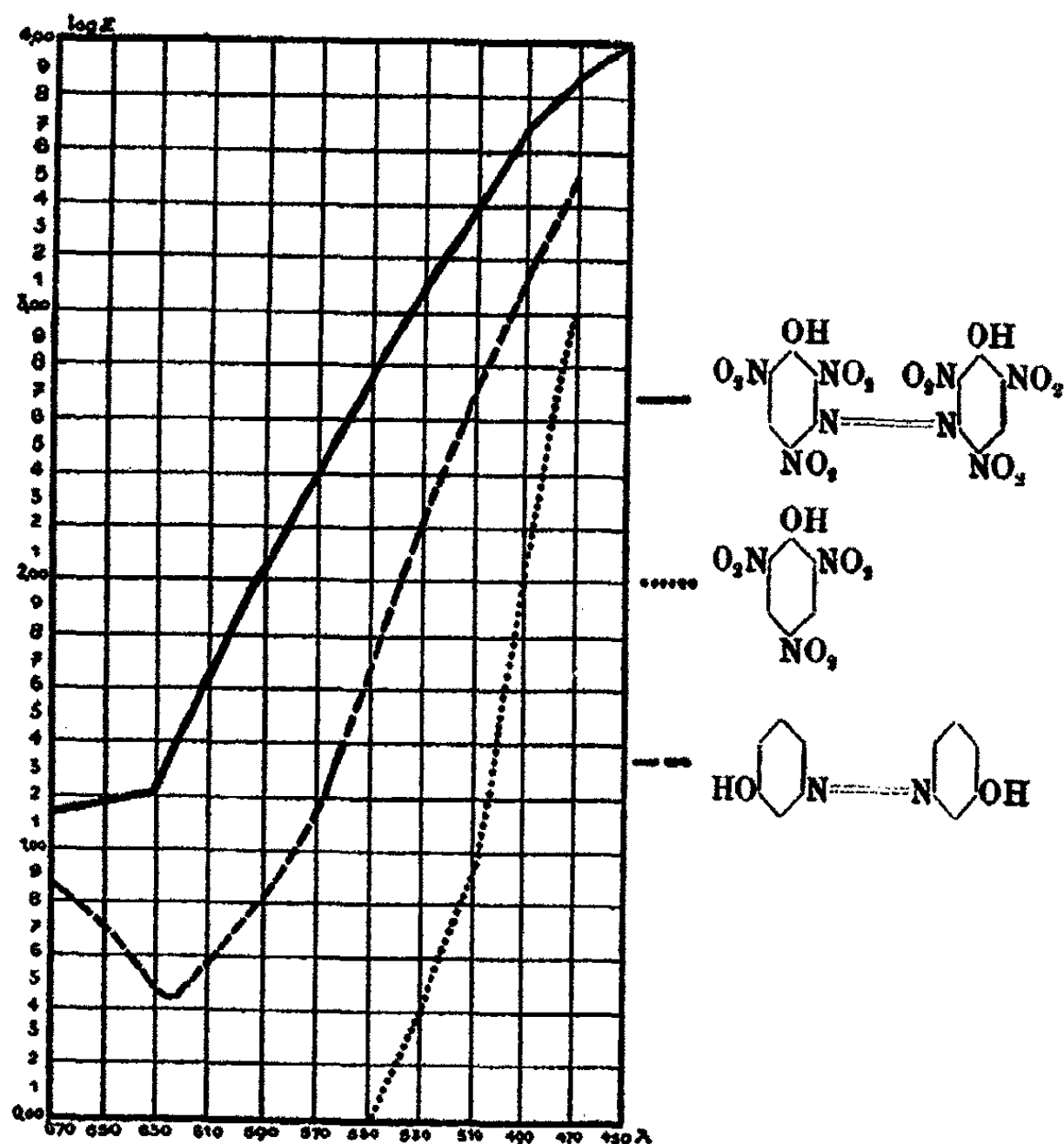


Fig. 3.

Extinktionskurven von Azopikrinsäure, m-Azophenol und Pikrinsäure

Wie die Fig. 3 erkennen läßt, sind die Unterschiede der Wellenlänge der Azopikrinsäure λ 592, Pikrinsäure λ 490 etwa doppelt so groß wie die entsprechende Wellenlänge des m-Azophenols λ 536 zur λ 490 der Pikrinsäure. Es ist bemerkenswert, daß die Kurve des m-Azophenols fast genau in der Mitte zwischen der der Pikrinsäure und der Azopikrinsäure verläuft.

Demnach müßte die bathochrome Wirkung der Substituenten der Azopikrinsäure gegenüber der der Pikrinsäure

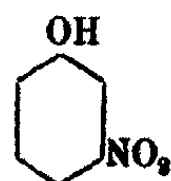
doppelt so groß sein als diejenige der Substituenten des m-Azophenols, bezogen auf die Pikrinsäure. Ganz augenfällig ist auch die Übereinstimmung des Charakters der Extinktionskurven der Azopikrinsäure und der beiden anderen Verbindungen, wenn wir von der starken Verschiebung der Azopikrinsäurekurve nach der Seite der roten Strahlen hin absehen wollen.

Die Extinktionskurven dieser Verbindungen lassen also die nahe chemische Verwandtschaft zwischen ihnen gut erkennen.

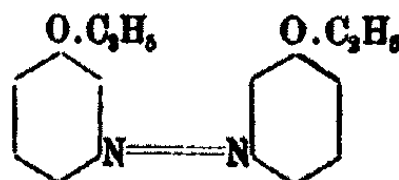
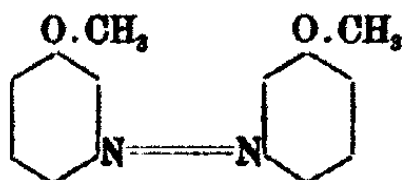
Wir ersehen hieraus wieder, daß wir in der Messung der Extinktionskoeffizienten ein geeignetes Mittel zur Bestimmung der Konstitution einer organischen Verbindung besitzen, da chemisch ähnliche Verbindungen ähnliche Extinktionskurven geben, und daß von dieser vielleicht noch zu wenig angewandten Methode noch viele Erfolge zu erwarten sein dürften.

Zusammenfassung

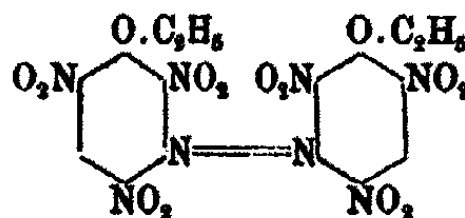
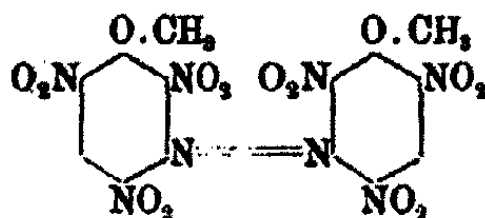
I. Bei der Diazotierung von m-Nitranilin erhält man durch Verkochen m-Nitrophenol:



Die Methyl- und Äthyl-derivate des Nitrophenols werden in alkalischer Lösung mit Zinkstaub und Natronlauge leicht zum m-Azoanisol bzw. m-Azophenetol reduziert,



die beim Nitrieren mit konzentrierter Salpetersäure in konzentrierter Schwefelsäure in einer guten Ausbeute die Azopikrinsäureäther liefern:



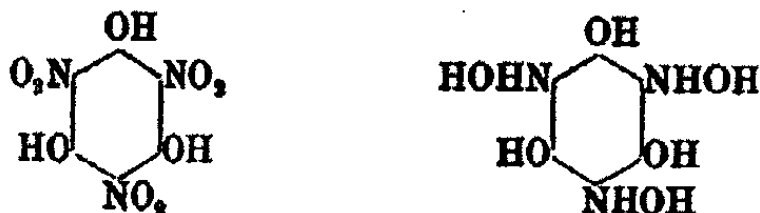
Diese Äther verhalten sich wie Ester und sind leicht zur Säure zu verseifen.



II. Die Azopikrinsäure wird in neutraler Lösung partiell zum Pentanitrodioxyphenylphentriazol reduziert:



III. Durch die Einwirkung von Pottasche wird die Azopikrinsäure zerstört, aber dafür eine neue dreibasische Säure, das Trinitrophloroglucin, gebildet, deren Nitrogruppen sich leicht nach dem Ansäuern zu den Hydroxylamingruppen reduzieren. Letztere Verbindungen oxydieren sich wiederum leicht zum Nitro- bzw. Nitrosoprodukt.



IV. Die Farbe der Azopikrinsäure ist auf das Vorhandensein der chromophoren Azogruppe und der bathochromen Nitro- und Hydroxylgruppen zurückzuführen.

Die Absorptionsspektren und Extinktionskurven der Azopikrinsäure, des *m*-Azophenols und der Pikrinsäure sind in ihrem Charakter sehr verwandt — abgesehen von der starken Verschiebung des Absorptionsbandes und der Extinktionskurve der Azopikrinsäure nach der Seite der roten Strahlen hin — und weisen auf eine ähnliche Zusammensetzung der Verbindungen hin.

Beide Säuren zeigen einheitliche und kontinuierliche Absorption.

V. Die Sprengkraft der Azopikrinsäure ist etwas größer als die der Pikrinsäure. Die Explosion dürfte nach der Gleichung

$$\text{C}_6\text{H}(\text{NO}_2)_3(\text{OH})\text{N}=\text{NC}_6\text{H}(\text{NO}_2)_3\text{OH} = 12 \text{ CO} + 2 \text{ H}_2\text{O} + 8 \text{ N}$$
verlaufen.

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Techn.
Hochschule Braunschweig

Zur Kenntnis der Cyanverbindungen
der Platinmetalle. IV

Cyano-oxo-Salze des Osmiums

Von

F. Krauss und G. Schrader

(Eingegangen am 19. Juni 1928)

Als wir bei unseren Versuchen über die (VIII)-Oxyde wäßrige Lösungen von Osmium(VIII)-oxyd und Kaliumcyanid zusammenbrachten, erhielten wir als Reaktionsprodukt eine beständige orangerote Lösung. Zur Bestimmung der Wertigkeit des Osmiums in der entstandenen Verbindung titrierten wir nach der Methode von Krauss und Wilken¹⁾ und stellten fest, daß in der Lösung das Osmium im sechswertigen Zustande vorliegt; es kann also angenommen werden, daß in der Lösung die Verbindung $K_2[OsO_4(CN)_4]$ vorhanden ist, die aber infolge des nicht vermeidbaren Überschusses von Kaliumcyanid nicht rein dargestellt werden konnte.

Dagegen erhielten wir aus der orangeroten Lösung mit Schwermetallsalzen schwer lösliche und krystalline Stoffe der Zusammensetzung



und zwar mit Kupfer eine graue und mit Silber eine gelbe Verbindung. Auch das Hg^I -Salz ist schwer löslich, wurde aber nicht näher untersucht.

Das Silber- und das Kupfersalz gehen beim Behandeln mit konzentriertem Ammoniak leicht in Lösung, aus der die beiden Ammoniakate



auskrystallisieren.

¹⁾ Krauss u. Wilken, Z. f. anorg. u. allg. Chem. 187, 349 (1924).

Da in diesem Falle die Zahl der Ammoniakmoleküle den Koordinationszahlen des Silbers und Kupfers entspricht, kann wohl angenommen werden, daß in den Verbindungen sich das Ammoniak im Kation befindet.

Der J. G. Farbenindustrie Ludwigshafen danken wir für die Hilfe bei der Beschaffung des Ausgangsmaterials.

Versuche

1. Ausgangsmaterial

Zu einer gesättigten Lösung von Osmium(VIII)-oxyd in Wasser wurde eine 10 prozent. Lösung von Kaliumcyanid hinzugegeben, bis die Flüssigkeit sich orangerot gefärbt hatte und der Geruch nach (VIII)-Oxyd verschwunden war.

Die orangerote Lösung war verhältnismäßig beständig; sie konnte angesäuert und lange Zeit zum Sieden erhitzt werden, ohne daß Zersetzung eintrat.

Für die Bestimmung der Wertigkeit des Osmiums in der Lösung, die als Grundlage für weitere Untersuchung notwendig war, verwandten wir die Titrationsmethode von F. Krauss und D. Wilken¹⁾, die darauf beruht, daß Verbindungen höherer Wertigkeitsstufen des Osmiums durch konzentrierte Salzsäure bis zur 4. Wertigkeitsstufe des Metalles reduziert werden, und das aus hinzugesetztem Kaliumjodid freigemachte Jod mit Natriumthiosulfat titriert werden kann.

Wir verfahren nun wie folgt:

Ein abgemessenes Volumen einer OsO_4 -Lösung in Wasser wurde mit 50 ccm reinster, konzentrierter Salzsäure (spez. Gew. $>1,160$) versetzt und 3 g Kaliumjodid in Lösung hinzugegeben. Nach beendeter Reaktion wurde das Reaktionsgemisch mit Wasser auf 500 ccm verdünnt und das ausgeschiedene Jod mit Natriumthiosulfat titriert.

Zu einem anderen abgemessenen Teil der OsO_4 -Lösung gaben wir so lange 10 prozent. Kaliumcyanidlösung hinzu, bis der Geruch nach VIII-Oxyd verschwunden war, und titrierten dann wie bei der ersten Probe.

¹⁾ Krauss u. Wilken, a. a. O.

In einem dritten abgemessenen Teil der Lösung bestimmten wir den Gehalt an Osmium, indem wir konzentrierte Salzsäure (spez. Gew. $>1,160$) hinzusetzten, das Reaktionsprodukt eindampften und den Rückstand im Wasserstoffstrom reduzierten.

Die Ausrechnung der Versuchsdaten ergab folgende Werte:

1 ccm der verwendeten Natriumthiosulfatlösung entsprach 0,01888 g Jod.	
10 ccm OsO_4 -Lösung	verbrauchten 11,81 ccm Thiosulfatlösung.
10 ccm "	" 11,81 ccm "
10 ccm OsO_4 + KCN-Lösung	" 5,58 ccm "
10 ccm "	" 5,41 ccm "
10 ccm OsO_4 -Lösung gaben 0,0585 g Os	} Mittel: 0,05825 g Os.
10 ccm " " 0,0580 g Os	
1 Os der OsO_4 -Lösung	entsprechen 4,011 Äq. Jod
1 Os der "	" 3,907 " "
1 Os der mit KCN versetzten Lösung	" 1,928 " "
1 Os der mit KCN " "	" 1,869 " "

In der orangeroten Lösung befindet sich das Osmium also in sechswertigem Zustande.

Beim Eindampfen der Lösung erhielten wir ein krystallines Produkt, doch gelang es uns nicht, ein Salz analysenrein zu gewinnen.

2. $\text{Cu}[\text{OsO}_2(\text{CN})_4]$

Die „orangerote Lösung“ wurde mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, längere Zeit zum Sieden erhitzt, um das überschüssige Kaliumcyanid zu zerstören, und dann mit 10-prozent. Kupfersulfatlösung versetzt. Der ausfallende krystalline Niederschlag setzte sich schnell ab; er wurde abfiltriert, mit heißem Wasser gewaschen und bei Zimmertemperatur über Phosphorpentoxyd getrocknet.

Bei der Analyse wurden die folgenden Werte erhalten:

0,0798 g gaben 9,80 ccm Stickstoff; $t = 18^\circ$, $b = 768$ mm.
0,0886 g " 10,98 ccm " ; $t = 19^\circ$, $b = 761$ mm.
0,1048 g " 0,0678 g (Cu + Os).
0,1372 g " 0,0892 g (Cu + Os).
0,0678 g (Cu + Os) gaben 0,0173 g Cu und 0,0505 g Os.
0,0892 g (Cu + Os) " 0,0228 g Cu " 0,0664 g Os.

Berechnet für $\text{Cu}[\text{OsO}_2(\text{CN})_4]$:

		Gefunden:	
N	14,35	14,55	14,51 %
Cu	16,28	16,59	16,66 "
Os	48,88	48,41	48,38 "

Das Salz stellt eine weißgraue, krystalline Substanz dar, die durch Säuren nicht zersetzt wird.

3. $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4][\text{OsO}_4(\text{CN})_4]$

Verbindung 2 geht beim Behandeln mit konzentriertem Ammoniak (spez. Gew. 0,910) in Lösung, aus der nach Einengen und Erkalten schwarze, mikrokristalline Nadeln sich abschieden, die getrocknet und analysiert wurden.

Wir erhielten folgende Werte:

0,0478 g gaben 10,88 ccm Stickstoff; $t = 20,5^\circ$, $b = 741$ mm.
0,1296 g „ 0,0717 g (Cu + Os).

Berechnet für $\text{Cu}[\text{OsO}_4(\text{CN})_4] \cdot 4\text{NH}_3$:		Gefunden:
(Cu + Os)	55,48	55,81 %
N	24,48	24,56 „

Die Verbindung ist in Wasser sehr wenig löslich und gibt an der Luft Ammoniak ab.

4. $\text{Ag}_3[\text{OsO}_4(\text{CN})_4]$

Die „orangerote Lösung“ gab nach dem Ansäuern mit verdünnter Salpetersäure mit Silbernitrat einen gelben, krystallinen Niederschlag, der nach dem Waschen mit heißem Wasser und Trocknen bei Zimmertemperatur analysiert wurde.

Wir erhielten folgende Werte:

0,0957 g gaben 8,10 ccm Stickstoff; $t = 19^\circ$, $b = 765$ mm.
0,1200 g „ 0,0904 g (Ag + Os).
0,0904 g (Ag + Os) gaben 0,0484 g Ag und 0,0420 g Os.

Berechnet für $\text{Ag}_3[\text{OsO}_4(\text{CN})_4]$:		Gefunden:
N	10,82	9,98 %
Os	85,16	85,00 „
Ag	89,76	40,88 „

Das ledergelbe, krystalline Salz ist in Säuren praktisch unlöslich.

5. $[\text{Ag}_3(\text{NH}_3)_4][\text{OsO}_4(\text{CN})_4]$

Wir digerierten Verbindung 4 mit Ammoniak und leiteten in die Aufschlammung so lange Ammoniak ein, bis Lösung eingetreten war. Beim langsamen Verdampfen des Lösungsmittels bildeten sich dunkelrotbraune, mikrokristalline Nadeln, die nach dem Trocknen analysiert wurden.

40 F. Krauss u. G. Schrader: Cyano-oxo-Salze usw.

Wir erhielten folgende Werte:

0,0559 g gaben 8,70 cem Stickstoff; $t = 20^{\circ}$, $b = 768$ mm.

0,1196 g „ 0,0792 g (Ag + Os).

Berechnet für $\text{Ag}_2[\text{OsO}_4(\text{CN})_4] \cdot 4 \text{NH}_3$: Gefunden:

(Ag + Os)	66,56	66,22 %

N	18,84	18,20 „

Auch diese Verbindung verliert langsam an der Luft Ammoniak.

Zusammenfassung

1. Cyano-oxo-Verbindungen des sechswertigen Osmiums und deren Ammoniakate werden beschrieben.

2. Die Verbindungen

$$\text{Cu}[\text{OsO}_9(\text{CN})_4], [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4][\text{OsO}_9(\text{CN})_4],$$
$$\text{Ag}_3[\text{OsO}_3(\text{CN})_4] \quad \text{und} \quad [\text{Ag}_3(\text{NH}_3)_4][\text{OsO}_3(\text{CN})_4]$$

wurden erstmalig dargestellt.

Braunschweig, Juni 1928.

E
f
t
e
c
t

t
e
r
e

28-311

Über das Vorkommen von d- β -Pinen

Von

B. N. Rutowski und L. W. Winogradowa(Laboratorium für ätherische Öle des Staatlichen Chemopharmazeutischen
Forschungsinstituts, Moskau)

(Eingegangen am 30. Juni 1928)

Alle bis jetzt bekannten Angaben über β -Pinen, das in den ätherischen Ölen nachgewiesen wurde, beziehen sich ausschließlich auf die linksdrehende Modifikation. Man war jedenfalls überzeugt, daß in den Naturprodukten nur die linksdrehende Form vorkommt. Nur eine Veröffentlichung von Halse und Dedichen¹⁾ betrifft das d- β -Pinen, das die Verfasser im „Sulfat-Terpentinöl“ nachzuweisen glauben. Die Fraktion 167—168° sollte nämlich d- β -Pinen enthalten, obwohl die Oxydation mit Kaliumpermanganat eine minimale Ausbeute an Nopinsäure (?) lieferte. In einem ähnlichen „Terpentinöl“ gelang es Aschan²⁾ ein rechtsdrehendes bicyclisches Terpen, das dem Pinen ähnlich war, nachzuweisen. Der von Aschan isolierte Kohlenwasserstoff lieferte ein Nitrosochlorid, dagegen bei der Oxydation keine Oxyssäure. Wallach³⁾ versuchte auf synthetischem Wege das d- β -Pinen zu erreichen, erhielt aber dabei neben l- β -Pinen einen rechtsdrehenden Kohlenwasserstoff, der von ihm als Fenchon erkannt wurde.

Bei unseren Untersuchungen über die Zusammensetzung der ätherischen Öle aus wildwachsenden Pflanzen des U. d. S. S. R. hatten wir Gelegenheit ein Öl kennen zu lernen, das unzweifelhaft d- β -Pinen enthielt. Dieses Öl wurde aus reifen Früchten von *Ferula Badra-Kema* (*F. galbaniflua*) — Umbelliferae — durch Dampfdestillation mit einer Ausbeute von 2,35% gewonnen. Die Früchte enthielten außerdem in reichlicher Menge

¹⁾ Halse und Dedichen, Ber. 50, 623 (1917).

²⁾ Aschan, Technikern 1915; Chem. Zentralbl. 1919, II, 284.

³⁾ Wallach, Ann. Chem. 361, 1; Terpene u. Campher 234, 534, 48.

42 B. N. Rutowski u. I. W. Winogradowa:

Wachs- und Harzstoffe, die bei Extraktion mittels Petroläther — 3,8% und bei darauffolgender Extraktion mittels Alkohol — weitere 7% ausmachten. Das ätherische Öl besaß einen ausgesprochenen, schwer definierbaren Geruch, der an bestimmte Sorten von Kienöl erinnerte. Bei der Untersuchung konnten folgende Konstanten festgestellt werden:

$$D_{20}^{20} = 0,8786; \alpha_D = +16,16; n_D^{20} = 1,4765; SZ. = 1,2; \\ EZ. = 6,65; EZ. n. A. = 81,78.$$

Das Öl war in 8,05 Vol. 90proz. Alkohols löslich; mit Fuchsin-schwefligersäure entstand nur eine schwache Färbung. Das Öl besteht danach hauptsächlich aus Kohlenwasserstoffen.

Eine Versuchsdestillation, die bei 20 mm Druck ausgeführt wurde, ergab folgende Resultate (Tab. 1).

Tabelle 1

	Sdp.	Aus- beute %	D_{20}^{20}	α	n_D^{20}	
I.	64—70°	55,5	—	—	—	Wurden nochmals über Natrium destilliert
II.	70—78°	18,0	—	—	—	
III.	78—105°	8,5	0,9041	+ 15,75°	1,4845	
IV.	105—120°	6,5	0,9662	+ 3,70°	1,4905	
Rest	—	16,5	Dunkelbraunes Harz			

Nach der Destillation über Natrium besaßen die Fraktionen I und II folgende Eigenschaften, wobei die Ausbeuten auf das ursprüngliche Öl berechnet sind:

$$\text{I. Sdp. } 168\text{—}165^\circ; D_{20}^{20} = 0,8655; \alpha_D = +13,95^\circ; n_D^{20} = 1,4780. \\ \text{Ausbeute } 42,5\%.$$

$$\text{II. Sdp. } 165\text{—}168^\circ; D_{20}^{20} = 0,8620; \alpha_D = +25,66^\circ; n_D^{20} = 1,4745. \\ \text{Ausbeute } 30\%.$$

Zur besseren Isolierung der Kohlenwasserstoffe wurde eine größere Menge (1310 g) Öl fraktioniert, wobei zuerst die leicht siedenden Anteile, entsprechend den Fraktionen I und II im Vakuum abdestilliert wurden, darauf der Rest mit Wasserdampf rektifiziert und ebenfalls im Vakuum fraktioniert wurde. Der harzartige Rückstand machte 17,1% aus. Das erhaltene Öl wurde durch Destillation im Vakuum (15 mm) in folgende Anteile zerlegt (Tab. 2).

Tabelle 2

	Sdp.	Aus- beute %	D ₄ ²⁰	α _D	n _D ²⁰	S.Z.	E.Z.	E.Z. n. A.
I.	44—65°	74,8	0,8692	+ 18,60°	1,4760	0,8	9,18	25,40
II.	65—85°	1,9	0,8960	+ 24,78°	1,4824	7,7	81,68	81,0
III.	85—98°	1,7	0,9094	+ 11,59°	1,4870	7,0	87,6	106,28
IV.	98—112°	1,6	0,9594	+ 1,96°	1,4912	5,7	50,0	167,2
V.	112—125°	2,6	0,9687	+ 6,76°	1,4890	5,9	66,64	106,28

Die Fraktionen I und II wurden über Natrium destilliert, wobei zur besserer Trennung der Kohlenwasserstoffe der Bi-
rektifikator von Golodetz benutzt wurde; die dabei erhaltenen
Fraktionen besaßen folgende Eigenschaften:

Sdp. 160—168°; D₄²⁰ = 0,8629; α_D = +14,62°; n_D²⁰ = 1,4715;
MR.: Gef. 44,09. Ausbeute 32,2%.

Sdp. 168—167°; D₄²⁰ = 0,8610; α_D = +28,82°; n_D²⁰ = 1,4727;
MR.: Gef. 44,8. Ausbeute 22,1%.

Um die Kohlenwasserstoffe in möglichst reinem Zustande zu isolieren, wurde noch ein weiteres Quantum (2800 g) Öl fraktioniert wobei zuerst die leichtsiedenden Anteile im Vakuum (13 mm) abgetrieben wurden, der Rest verseift, mit Wasserdampf rektifiziert und ebenfalls im Vakuum fraktioniert. Die dabei erhaltenen Resultate sind in der Tab. 3 angegeben, wobei der mit Wasserdampf nicht flüchtige harzartige Anteil mit 15% anzunehmen ist.

Tabelle 3

	Druck mm	Sdp.	Aus- beute %	D ₄ ²⁰	α	n _D ²⁰	E.Z. n. A.
I.	18	46—60°	77,4	—	—	—	—
II.	10	60—80°	1,7	0,8642	+ 36,92°	1,4768	24,54
III.	„	80—97°	1,6	0,9831	+ 6,07°	1,4885	117,0
IV.	„	97—98°	1,8	0,9796	+ 5,7°	1,4980	208,0
V.	„	98—102°	0,8	0,9581	+ 10,0°	1,4949	171,0
VI.	„	102—125°	0,8	0,9580	+ 10,15°	1,4948	160,0
Rest	—	—	0,6	—	—	—	—

Die Fraktion I und II wurden über Natrium destilliert unter Anwendung des Birektifikators von Golodetz; die dabei erhaltenen Destillate besaßen folgende Eigenschaften (Tab. 4).

Tabelle 4.

	Sdp.	Ausbeute %	D ₂₀ ²⁰	" _D	n _D ²⁰	MR. gef.
Ia.	159—162°	41,8	0,8658	+12,48°	1,4740	48,88
IIa.	162—163°	28,4	0,8662	+20,75°	1,4745	44,17
IIIa.	163—165°	0,5	0,8588	+35,54°	1,4752	44,66
IIIb.	165—168°	0,4	0,8564	+45,50°	1,4755	44,75

Da man nach den Konstanten der Fraktion I die Anwesenheit von α -Pinen vermuten durfte, so wurde sie in der üblichen Weise mit Amylnitrit und Salzsäure in Eisessiglösung behandelt. Das dabei erhaltene α -Pinen-Nitroschlorid wurde durch Lösen in Chloroform und Abscheiden mit Methylalkohol gereinigt und schmolz darauf bei 100—101° (unter Zersetzung). Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in wäßriger neutraler Lösung wurde eine Ketosäure erhalten, deren Semicarbazon bei 203—204° schmolz, was ihre Identität mit Pinonsäure bestätigt. Durch diese Derivate ist die Anwesenheit von α -Pinen festgestellt, und zwar hauptsächlich die der d, l-Form mit Beimengung von d- α -Pinen. Die Fraktion II lieferte bei der Oxydation zwei Säuren, deren eine wiederum dasselbe Semicarbazon ergab, die andere bildete aber ein schwer lösliches Natriumsalz, war fest und zeigte nach dem Umkrystallisieren aus Benzol den Schmp. 126—127°; daraus muß man auf ihre Identität mit Nopinsäure schließen. Es war sehr bemerkenswert, daß diese Fraktion, die bei 162—163° siedete und nach allen Konstanten dem β -Pinen gleich schien, rechtsdrehend war. Zur näheren Untersuchung wurden 700 g dieser Fraktion mit alkalischer wäßriger Kaliumpermanganatlösung nach Wallach oxydiert. Das Natriumsalz der dabei gewonnenen Säure wurde durch Krystallisation von den Salzen der Pinonsäure getrennt, und nach Zerlegung mit verdünnter Schwefelsäure die freie Nopinsäure aus Benzol umkrystallisiert. Die Ausbeute an reiner Säure war 30 g, und sie zeigte den richtigen Schmelzpunkt bei 126,5—127°. Da bei der Bildung

der Nopinsäure kein Umschlag der Drehungsrichtung zu erwarten war, so sollte sie ebenfalls rechtsdrehend sein, falls wir d- β -Pinen in der Fraktion gehabt haben. Tatsächlich konnte die Säure als rechtsdrehend erkannt werden; sie zeigte $[\alpha_D] = +17,00^\circ$ in alkoholischer Lösung bei $c = 25,42$. Weitergehende Oxydation der Nopinsäure sollte uns Nopinon liefern, das in diesem Falle linksdrehend sein sollte. Dieses Keton wurde nach Wallach durch Oxydation von Nopinsäure mit Kaliumpermanganat in stark saurer Lösung erhalten, und zwar lieferten 12 g Nopinsäure 4 g Nopinon, das den Erstarrungspunkt -3° und Schmelzpunkt 0° bis $+1^\circ$ aufwies. Das Produkt war optisch aktiv und zwar in erwartetem Sinne, es zeigte $\alpha_D = -18,16^\circ$ und $[\alpha_D] = -18,35^\circ$ in ätherischer Lösung bei $c = 24,61$. Mit Semicarbazid in alkoholisch-wässriger Lösung wurde ein Semicarbazon erhalten, das aus Alkohol umkrystallisiert bei $187-188^\circ$ schmolz. Die Analyse ergab folgende Resultate:

5,480 mg gaben 1,010 ccm N bei 20° und 770 mm.

Berechnet für $C_{10}H_{17}ON_3$:
N 21,53

Gefunden:
21,27 %

Zum Vergleich haben wir l- β -Pinen aus Ysopöl ausfraktioniert und die bei $160-165^\circ$ siedende Fraktion ganz in der gleichen Weise behandelt. Die Fraktion besaß folgende Konstanten:

$D_4^{20} = 0,8670$; $\alpha_D = -18,20^\circ$; $n_D^{20} = 1,4775$.

Aus 90 g dieser Fraktion wurden 4 g Nopinsäure vom Schmp. $126,5-127^\circ$ und $[\alpha_D] = -15,40^\circ$ in alkoholischer Lösung bei $c = 23,27$ erhalten. Das Nopinon, welches bei der Oxydation der Nopinsäure resultierte, zeigte den Erstarrungspunkt etwa -3° , den Schmelzpunkt -1 bis $\pm 0^\circ$ und das spezifische Drehungsvermögen $[\alpha_D] = +18,37^\circ$ in ätherischer Lösung bei $c = 19,09$. Das Semicarbazon zeigte den Schmelzpunkt $187-188^\circ$. Bei einer Mischprobe der Semicarbazone aus l- und d-Nopinon wurde keine Schmelzpunktdepression beobachtet. Folgende Tab. 5 zeigt in anschaulicher Weise die Konstanten des β -Pinens und seiner Derivate.

Tabelle 5

β-Pinen					
	Sdp.	D	α _D	n	MR.
Nach Literaturangaben . . .	168—166°	0,8650—0,8675	—19,24—22,5°	1,4724—1,4755	ca. 44,23
l-β-Pinen aus Ysopöl . . .	160—165°	0,8670	—18,20°	1,4775	44,37
d-β-Pinen aus Ferula Badra- Kema	162—163°	0,8662	+20,75°	1,4745	44,17
d-β-Pinen aus „Sulfat-Terpen- tinöl“ ¹⁾	167—168°	0,8656	+ 6,57°	1,47486	44,33
Terpen aus „Sulfat-Terpen- tinöl“ ²⁾	163—165°	0,8628	+ 7,70°	—	43,96

Nopinsäure			Nopinon		
	Schmelzpunkt	[α _D]	Schmelzpunkt	α _D	Semicarbazon
Nach Literaturangaben . . .	126°	—15,64°	ca. 0°	+18,48°	187—188°
l-β-Pinen aus Ysopöl . . .	126,5—127°	—15,40°	—1—0°	+18,87°	187—188°
d-β-Pinen aus Ferula Badra- Kema	126,5—127°	+17,0	—0+1°	—18,35°	187—188°
d-β-Pinen aus „Sulfat-Terpen- tinöl“ ¹⁾	123°	—	—	—	—
Terpen aus „Sulfat-Terpen- tinöl“ ²⁾	keine Oxyssäure	—	—	—	—

¹⁾ Halse und Dedichen, Ber. 50, 613 (1917).

²⁾ Aschau, Chem. Zentralbl. 1919, II, 284.

Hieraus kann man mit Sicherheit schließen, daß im Öl von *Ferula Badra-Kema* die rechtsdrehende Modifikation des β -Pinens vorliegt, dadurch ist zugleich bewiesen, daß d- β -Pinen in ätherischen Ölen vorkommt.

Die Versuche, in dem Öl Camphen nachzuweisen, verliefen negativ. In den Fraktionen IIIa und IVb konnte man die Anwesenheit eines monocyclischen Terpens vermuten, nämlich von d-Limonen. Dafür würde das Fallen des spezifischen Gewichts sowie das Ansteigen des Drehungsvermögens und der Molekularrefraktion bei dieser Fraktion sprechen. Bei der Behandlung mit HCl in Eisessiglösung lieferte sie trans-Dipentendichlorhydrat (Schmp. 50°). Der Versuch, ein krystallinisches Tetrabromid zu erhalten, hatte ein negatives Ergebnis, obwohl die Bromaddition normal verlief; 4,8 g der Fraktion addierten 10,5 g Brom, was der Bildung eines Tetrabromids entsprechen würde.

Bei der Untersuchung der höher siedenden Fraktion IV (Tabelle 3) wurde durch Einwirkung von Phthalsäureanhydrid auf die Alkoholate, die bei 5 stündigem Erwärmen der Fraktion mit Natrium auf 40–50° erhalten waren, ein Alkohol isoliert, dessen Konstanten nach der Verseifung und Reinigung folgendermaßen ermittelt wurden:

$$D_4^{20} = 0,9801; \alpha_D = +1,2^\circ; n_D^{20} = 1,4935.$$

Die Oxydation mittels Chromsäure zeigte, daß in dem Alkohol keine primäre OH-Gruppe anwesend ist, da unter den Oxydationsprodukten kein Aldehyd nachgewiesen werden konnte. Ebensowenig konnte ein krystallinisches Phenyl- oder Diphenylcarbammat des betreffenden Alkohols erhalten werden.

Die Fraktionen V und VI schienen ein Keton zu enthalten, da laut der quantitativen Bestimmungen nach Nelson¹⁾ etwa 30% dieser Fraktionen aus carbonylhaltigen Verbindungen bestanden. Ein gut definierbares Semicarbazon konnte nicht gewonnen werden. Brom, zu einer Lösung von 4,8 g dieser Fraktionen in 5 ccm Eisessig zugesetzt, verursachte eine intensiv blaue Färbung; im ganzen wurden 18,5 g Brom addiert. Wegen Mangel an Material konnte die Substanz nicht identifiziert werden.

¹⁾ Nelson, Journ. Ind. Eng. Chem. 1911, 588.

48 B.N.Rutowski u. I.W.Winogradowa: d- β -Pinen

Außer diesen Produkten enthielt das Öl eine Säure, die bei 114—116° schmolz. Diese Säure, ebenso wie Essig-, Butter- und iso-Valeriansäure, wurde in den Verseifungslaugen qualitativ nachgewiesen.

Aus dieser Untersuchung gewannen wir die Überzeugung, daß d- β -Pinen auch aus natürlichen Quellen erhalten werden kann, und zwar enthält das ätherische Öl von *Ferula Badrakema* (*Ferula galbaniflua*), einer Pflanze, die nicht weit von der afghanischen Grenze gesammelt wurde, dieses Terpen in Mengen bis 30%. Außer d- β -Pinen sind in diesem Öle d,l-, α - und d- α -Pinen (etwa 40%), d-Limonen (etwa 1,5%), ein nicht näher definierter Alkohol (etwa 3%) und ein Keton (etwa 1%) anwesend.

Mitteilungen aus dem Laboratorium für angew. Chemie
und Pharmazie der Universität Leipzig

Umwandlung von Chinazolonen in Triazolderivate

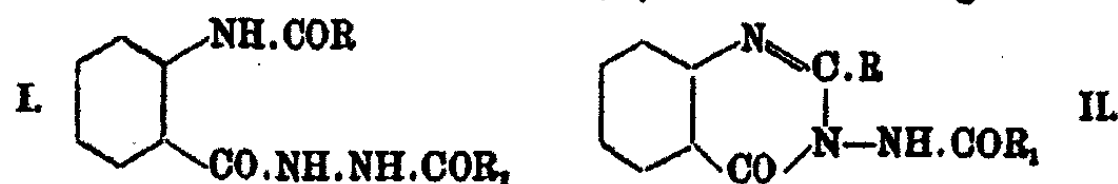
Von

Gustav Heller

(Nach Versuchen von Willi Köhler, Siegfried Gottfried,
Herbert Arnold und Helmut Herrmann)

(Eingegangen am 25. Juli 1928)

Einige der aus Diacyl-o-aminobenzhydraziden (Formel I)
erhältlichen¹⁾ Chinazolonderivate (II) erleiden im Gegensatz zu

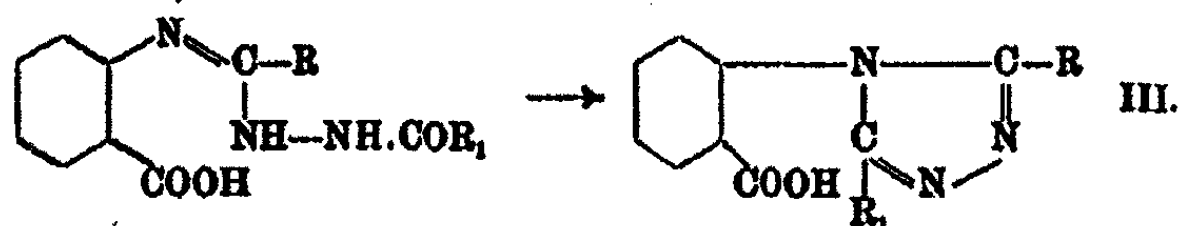


den sonst durchgängig beständigen, hierher gehörigen Substanzen beim Kochen mit verdünnter Natronlauge eine Umwandlung; sie gehen in Lösung und beim Ansäuern scheiden sich Verbindungen von saurer Natur ab, welche den Ausgangsubstanzen isomer sind. Weniger glatt verläuft die Reaktion unter gleichen Bedingungen bei den Diacylhydraziden selbst, so daß offenbar die Bildung der Chinazolonderivate vorhergeht.

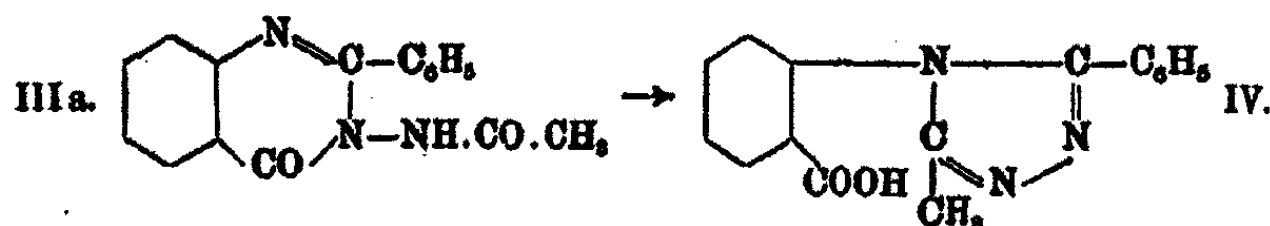
Die neuen Verbindungen enthalten eine Carboxylgruppe, was daraus hervorgeht, daß sie krystallisierende Salze und leicht verseifbare Ester geben, ferner wurde in einem Falle die Carboxylgruppe über das Chlorid in das Carbonanilid übergeführt. Im übrigen sind die Moleküle außerordentlich stabil; sie werden von kochendem Essigsäureanhydrid, von konzentrierter Schwefelsäure, Eisessig und Salzsäure bis 200° nicht angegriffen, ebenso nicht in alkalischer Lösung von Zink-

¹⁾ Dies. Journ. [2] 111, 38 (1925).

staub und Kaliumpermanganat; auch Chromsäure und Eisessig wirkt bei 100° nicht ein, ferner sind die Substanzen unempfindlich gegen salpetrige Säure. Es ergab sich daraus die Vermutung, daß ein neuer Ring entstanden sei, welcher der Triazolreihe angehört. Die Umsetzung kann so gedeutet werden, daß sich der Chinazolonring öffnet und dann in anderer Weise schließt, entsprechend folgendem Schema:



Die Umsetzungen sind eingehend bei dem 1-(o-Carboxyphenyl)-2-phenyl-5-methyl-1,3,4-triazol (IV) verfolgt worden, welches aus 2-Phenyl-8-acetylamino-4-chinazolon (IIIa) oder der zugehörigen Diacetylverbindung durch zweistündiges Erhitzen mit verdünnter Natronlauge entsteht, nach dem Schema:



Auffallend ist, daß die isomere Substanz, das 2-Methyl-3-benzoylamino-4-chinazolon¹⁾ die gleiche Isomerisation nicht erleidet. Unter denselben Bedingungen wurde hier nur eine Spur des Triazols IV erhalten; es muß also entweder beim Kochen mit Alkali oder auch bei der vorhergehenden Darstellung der Substanz in entsprechend geringem Umfange eine Vertauschung der Reste stattgefunden haben. Es liegt offenbar an den Stabilitätsverhältnissen des Chinazolonringes, daß in dem einen Falle die Umlagerung nicht erfolgt.

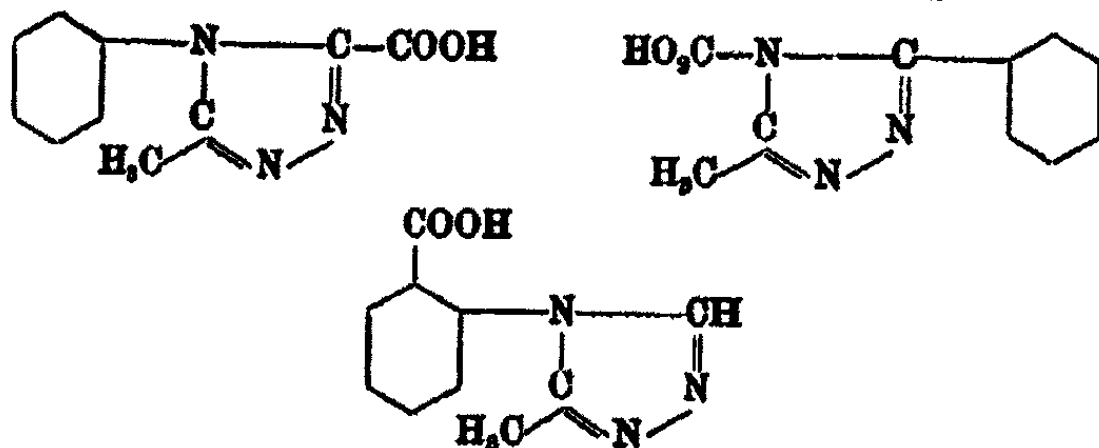
Um endgültige Beweise für das Vorhandensein von Triazolen zu erbringen, sollte die Substanz durch Nitrieren, Reduzieren und Oxydation abgebaut werden, doch verlief schon die Einwirkung von Salpetersäure unter verschiedenen Bedingungen so wenig glatt, daß dieser Weg verlassen wurde. Dagegen ergab die Oxydation in salpetersaurer Lösung mit Kalium-

¹⁾ Dies. Journ. [2] 111, 45 (1925).

Umwandlung von Chinazolonen in Triazole 51

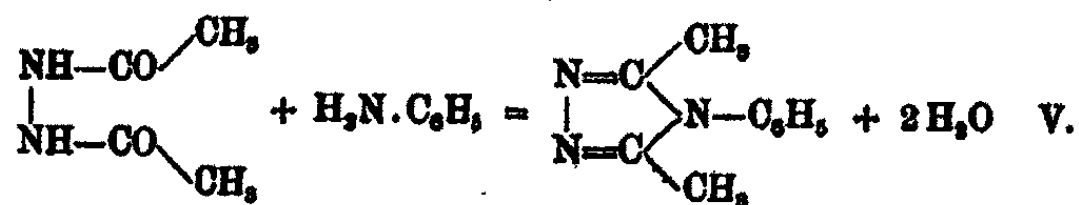
permanganat eine Verbindung von der Formel $C_{10}H_9O_3N_3$, die also noch den ganzen Stickstoff enthielt. Damit kann wohl das Vorhandensein des Triazolrings als gesichert gelten.

Fragt man sich nun, wie das Oxydationsprodukt konstituiert ist, so kommen nach der Herleitung folgende drei Formeln in Betracht, von denen keine bekannt ist.

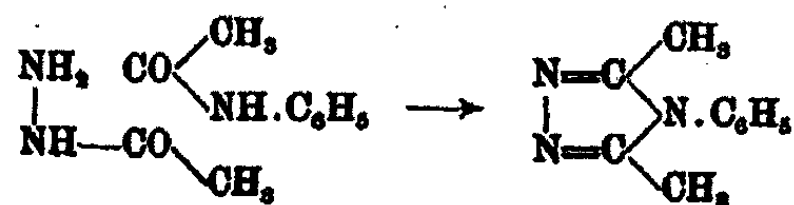


Die zweite, mit dem Carboxyl am Stickstoff, dürfte unter den Entstehungsbedingungen nicht beständig sein.

Es sollte nun versucht werden, solche 1,2,4-Triazole nach bekannten Methoden darzustellen. Pellizzari¹⁾ kondensierte Diacylhydrazide und Basen in folgender Art:



Ferner konnte er dieselben Substanzen aus Monoacylhydraziden und acylierten Basen bei 170–300° erhalten:



M. Busch²⁾ verbesserte die erste Methode dadurch, daß er die Kondensation in Gegenwart von P_2O_5 und PCl_5 ausführte, doch war auch hierbei ein Erhitzen auf über 180° erforderlich. Die hohen Temperaturen ließen es von vornherein recht aussichtslos erscheinen, zu den Triazolcarbonsäuren durch direkte Kondensation zu gelangen, da eine Kohlendioxyd-

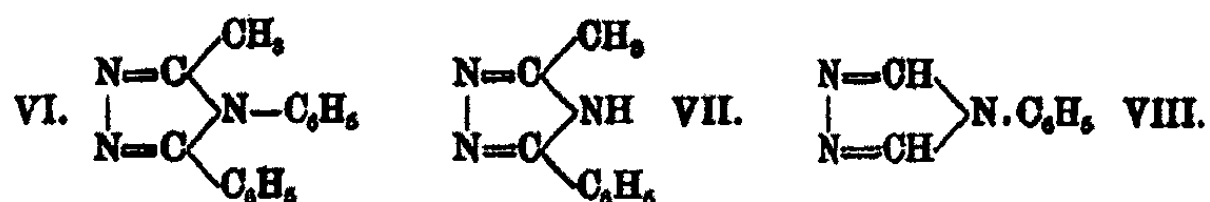
¹⁾ Chem. Zentralbl. 1901, II, 124.

²⁾ Dies. Journ. [2] 89, 819 (1914).

abspaltung fast selbstverständlich ist; ferner scheinen 1,2,4-Triazole, welche an den Kohlenstoffatomen verschiedene, beziehungsweise einen Substituenten enthalten, nicht bekannt geworden zu sein.

Um die zunächst als Ausgangsmaterialien in Betracht kommenden Substanzen, Acetylbenzhydrazid und Acetylformylhydrazid, bei möglichst niedriger Temperatur mit Basen, z. B. Anilin, zu kondensieren, wurde ein Gemisch dieser mit ihrem salzsauren Salz verwandt, welches bei Wasserbadtemperatur oder wenig höher reagiert, doch entsteht dabei Dibenzoylhydrazid und bei 140° auch Benzanilid. Die gleichen Reaktionsprodukte sind bei der Einwirkung von Anilin auf Azo-dibenzoyl nachgewiesen.¹⁾

Die mit salzsaurem p-Toluidin, der Base und den Hydraziden bis 140° durchgeführten Versuche gaben analog neben Dibenzhydrazid Benz-p-toluid. Auch wurde bei dem Versuch, Benzacethydrazid mit Anilin bei dessen Siedetemperatur zu kondensieren, keine Triazolbildung beobachtet; dagegen trat nach Zugabe von P₂O₅ die erwartete Reaktion ein und konnten so einige hierher gehörige Substanzen erhalten werden, nämlich 1,5-Diphenyl-2-methyl-1,3,4-triazol (VI); die homologen Ver-



bindungen wurden mit p- und o-Toluidin gewonnen. Im letzten Falle war die Ausbeute am besten, etwa 10% der Theorie.

Die Darstellung eines nicht am Stickstoff substituierten Triazols, des 2-Methyl-5-phenyl-1,3,4-triazols (VII) gelang durch 13 stündiges Erhitzen von Benzhydrazid und Acetamid auf 230—260° in geringer Ausbeute.

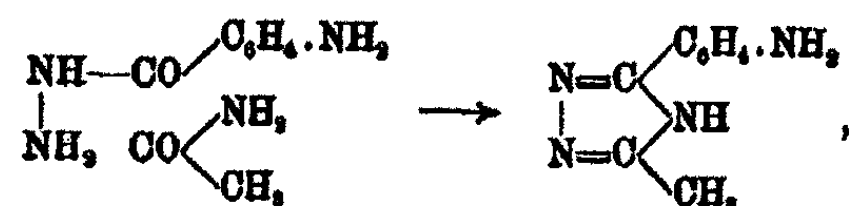
Dagegen ließen sich 2-Methyltriazole nicht erhalten. Beim Erhitzen von Acetylformylhydrazid mit Anilin und P₂O₅ entstand nicht 1-Phenyl-2-methyltriazol, sondern das schon von Pellizzari erhaltene 1-Phenyl-2,5-dimethyltriazol. Acet- hydrazid und Formanilid ergaben das von den gleichen For-

¹⁾ Stollé, Ber. 45, 278 (1912).

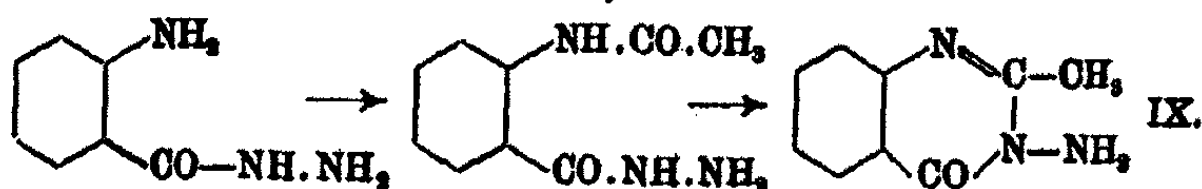
schern aus Formhydrazid und Formanilid dargestellte 1-Phenyl-1,3,4-triazol VIII.

Diese Ergebnisse ließen es zur Gewißheit werden, daß nach obigen Methoden eine direkte Kondensation von Hydraziden mit Carbonsäuren nicht möglich sei.

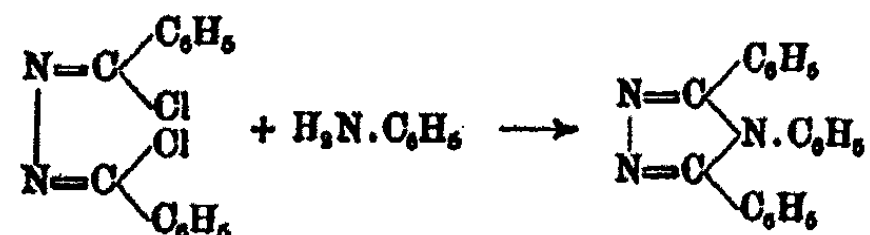
Der Versuch, o-Aminobenzhydrazid mit Acetamid zu kondensieren, entsprechend dem Schema



um dann nachträglich die Amino- in die Carboxylgruppe überzuführen, zeigte, daß Acetamid acylierend wirkte, wodurch 2-Methyl-3-amino-4-chinazolon¹⁾ entstand:



Schließlich lassen sich 1,3,4-Triazole aus Hydrazidchloriden und Basen herstellen²⁾:



Da die Umsetzungen schon bei etwas niedrigerer Temperatur erfolgen, erschien es aussichtsvoll, den analogen Weg mit Benzacetylhydrazid und Anthranilsäure einzuschlagen, doch gelang die Herstellung des Chlorids nicht. Chloriert man nämlich Acetbenzhydrazid, so entsteht eine Substanz, welche 4 Atome Chlor enthält und vermutlich die Konstitution



besitzt. Es soll versucht werden, den Abbau bei dem 1-(Carboxyphenyl)-2,5-diphenyl-1,3,4-triazol durchzuführen.

¹⁾ Bogert u. Gortner, Journ. Amer. Chem. Soc. 31, 944 (1909); G. Heller, Ber. 48, 1191 (1915).

²⁾ Stollé, dies. Journ. [2] 73, 278 (1906). Eine weitere von M. Busch angegebene Methode kommt hier nicht in Betracht.

Beschreibung der Versuche

1-(Carboxyphenyl)-2,5-di-phenyl-3,4-triazol
(Formel III), Köhler

7 g Dibenzoyl-o-aminobenzhydrazid¹⁾ wurden in 150 ccm verdünnter Natronlauge 2 Stunden unter Rückfluß gekocht, wobei es unter schwacher Gelbfärbung ziemlich rasch in Lösung ging. Die nach dem Erkalten filtrierte Flüssigkeit wurde mit Essigsäure angesäuert und der Niederschlag (Filtrat A) aus Alkohol krystallisiert, wobei wohlausgebildete Körner vom Schmp. 310° erhalten wurden. Ausbeute 1,5 g = 21% der Theorie. Die Substanz ist leicht löslich in Eisessig, heißem Alkohol, Sodalösung, schwer in Benzol, Chloroform, konz. HCl; bildet ein in Alkali schwer lösliches Natriumsalz.

0,1185 g gaben 0,3075 g CO₂ und 0,0463 g H₂O.

0,0888 g „ 9,5 ccm N bei 18° und 744 mm.

0,1825 g, mit Phenolphthalein titriert, verbrauchten 8,91 ccm n/10-NaOH.

Berechnet für C₂₁H₁₅O₂N₃:

C	78,9
H	4,39
N	12,81

Gefunden:

78,89 %
4,56 „
12,29 „

Mol.-Gew.: Berechnet: 347. Gefunden: 340.

Aus dem Filtrat A fällt auf Zusatz von Mineralsäure Benzoessäure aus und in der salzsauren Lösung ließ sich durch Diazotieren und Kuppeln mit β -Naphthol nach Anschütz Anthranilsäure nachweisen.

Das Triazol entsteht glatter unter denselben Bedingungen aus 2-Phenyl-3-benzoylamino-4-chinazolon. Es wird durch Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure auf 200°, kochendes Essigsäureanhydrid, ferner durch Permanganat und Zinkstaub in alkalischer Lösung, sowie durch Chromsäure in Eisessig nicht angegriffen.

2-Phenyl-3-diacetylamino-4-chinazolon

1 g 2-Phenyl-3-amino-4-chinazolon wurde mit 8 ccm Essigsäureanhydrid eine Stunde rückfließend erhitzt. Durch Ein-

¹⁾ Dies. Journ. [2] 111, 46 (1925).

Umwandlung von Chinazolonen in Triazole 55

gießen in Wasser entstand eine Krystallmasse, die aus Alkohol in hexagonalen Tafeln vom Schmp. 153° sich ausschied.

0,0642 g gaben 7,8 ccm N bei 23° und 761 mm.

Berechnet für $C_{16}H_{15}O_3N_3$:

N 18,08

Gefunden:

18,18 %

Die Substanz ist im allgemeinen leicht löslich.

1-(o-Carboxyphenyl)-2-phenyl-5-methyl-3,4-triazol (IV)

Kocht man 2 g Diacetylaminochinazolon oder die Monoacetylverbindung IIIa 2 Stunden mit verdünnter Lauge, wobei alsbald Lösung erfolgt, so fällt nach dem Ansäuern mit Essigsäure die neue Substanz in derben Krystallen aus, welche bei $140-145^{\circ}$ im Krystallwasser schmelzen, wieder fest werden und dann bei 240° sich verflüssigen. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man sogleich eine bei 241° schmelzende Verbindung. Die Ausbeute beträgt 76% der Theorie. Die Substanz ist im allgemeinen leicht löslich, schwer in Benzol und Ligroin; sie ist ebenfalls sehr beständig und wird auch durch Alkalischmelze bis 270° im wesentlichen nicht verändert, reagiert auch nicht mit salpetriger Säure, und löst sich leichter in Salzsäure als das 5-Phenylderivat.

0,1185 g gaben 0,289 g CO_2 und 0,046 g H_2O .

0,1575 g „ 20,85 ccm N bei 20° und 752 mm.

0,2004 g verbrauchten 7,6 ccm n/10-NaOH.

Berechnet für $C_{16}H_{15}O_3N_3$:

C 68,81

H 4,65

N 15,05

Gefunden:

68,4 %

4,5 „

15,26 „

Mol.-Gew.: Berechnet: 279. Gefunden: 268.

Der Methylester, mit 5 Teilen Methanol und einem Teil konzentrierter Schwefelsäure dargestellt, scheidet sich aus der Chloroformlösung auf Zugabe von Petroläther in feinen Nadeln vom Schmp. 156° ab; beim höheren Erhitzen tritt Violettfärbung ein. Ist im allgemeinen leicht löslich und wird durch Erhitzen mit verdünnter Natronlauge zur Säure vom Schmelzpunkt 241° verseift. ($C_{17}H_{15}O_3N_3$: ber. C 69,6, H 5,1, N 14,8; gef. C 69,47, H 5,02, N 14,4%) (Gottfried.)

0,074 g in 0,788 g Campher gaben eine Depression von 14° .

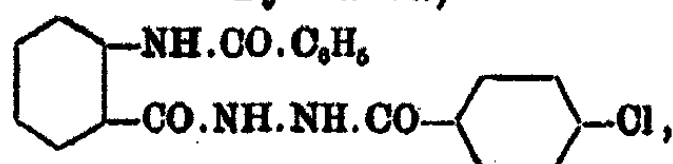
0,0278 g in 0,514 g „ „ „ „ „ $7,5^{\circ}$.

Mol.-Gew.: Berechnet: 298. Gefunden: 286, 284.

Der Äthylester, in analoger Weise dargestellt, krystallisiert aus verdünntem Alkohol in Nadeln vom Schmp. 165°.

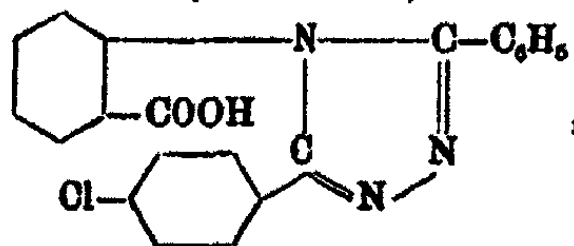
Kocht man das dem 2-Phenyl-3-acetylamino-4-chinazolon isomere 2-Methyl-3-benzoylamino-4-chinazolon in ganz gleicher Weise mit verdünnter Natronlauge, so läßt sich in sehr geringer Menge das gleiche 1-(o-Carboxyphenyl)-2-phenyl-5-methyl-3,4-triazol vom Schmp. 241° isolieren.

Benzoyl-o-aminobenzoessäure-p-(chlorbenzoyl)-hydrazid,



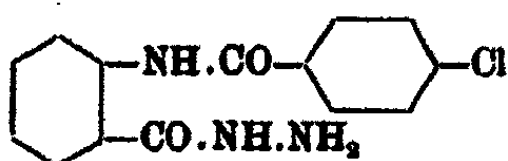
entsteht aus Benzoylamino-4-chinazolon und p-Chlorbenzoylchlorid in Pyridin und krystallisiert aus Eisessig, ist leicht löslich und schmilzt bei 175°. (N ber. 10,67; gef. 10,71%.)

1-(o-Carboxyphenyl)-2-phenyl-5-(p-chlorphenyl)-3,4-triazol,



durch Kochen mit verdünnter Natronlauge dargestellt, schmilzt bei 204° und krystallisiert aus Alkohol. (C₂₁H₁₄O₃N₃Cl: ber. N 11,19; gef. 11,16%.)

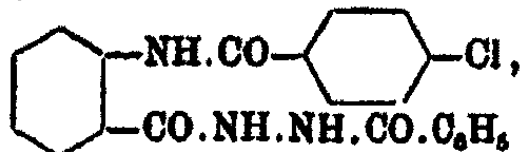
(p-Chlorbenzoyl)-o-aminobenzoessäurehydrazid,



Bei Zugabe von p-Chlorbenzoylchlorid zur Essigesterlösung von o-Aminobenzhydrazid bildet sich ein Gemenge von Mono- und Di-(chlorbenzoyl)-aminobenzhydrazid, von denen ersteres beim gelinden Erwärmen mit verdünnter Salzsäure in Lösung geht und mit Sodalösung ausgefällt wird. Aus Eisessig krystallisiert, schmilzt die Verbindung bei 225°. (C₁₄H₁₂O₃N₃Cl: N ber. 14,5, gef. 14,45%.)

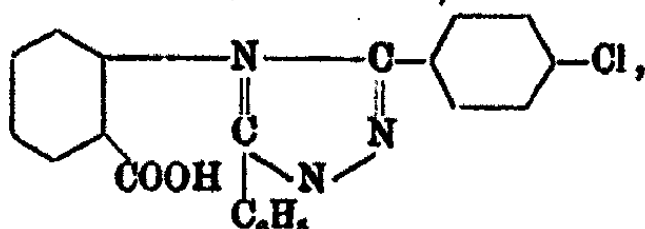
Umwandlung von Chinazolonen in Triazole 57

(p-Chlorbenzoyl)-o-aminobenzoessäurebenzoylhydrazid,



entsteht aus der vorigen Verbindung durch Benzoylieren in Pyridinlösung, krystallisiert aus Alkohol und schmilzt bei 213°. ($C_{21}H_{16}O_3N_3Cl$: ber. C 64,04, H 4,07, N 10,67; gef. C 63,95, H 4,02, N 10,78%)

1-(o-Carboxyphenyl)-2-(p-chlorphenyl)-5-phenyl-3,4-triazol,



wird durch Kochen des Diacylhydrazids mit verdünnter Natronlauge und Ansäuern mit Salzsäure erhalten, krystallisiert aus verdünntem Alkohol und schmilzt bei 212°. ($C_{21}H_{14}O_3N_3Cl$: ber. N 11,19; gef. 11,24%)

Das bei der obigen Trennung mit verdünnter Salzsäure ungelöst gebliebene (p-Chlorbenzoyl)-aminobenzoessäure-(p-chlorbenzoyl)-hydrazid wird durch Krystallisation aus Eiessig in Nadeln vom Schmp. 227° (unter Gasentwicklung) gewonnen. ($C_{21}H_{16}O_3N_3Cl_2$: ber. N 9,79; gef. 9,88%)

1-(Carboxyphenyl)-2,5-di-(p-chlorphenyl)-3,4-triazol entsteht durch Kochen mit Alkali aus dem Dichlorbenzoylhydrazid, wird durch Essigsäure gefällt und kann durch das krystallisierende Natriumsalz gereinigt werden; die aus Alkohol abgeschiedene Säure schmilzt bei 345°. ($C_{21}H_{12}O_3N_3Cl_2$: ber. N 10,22; gef. 10,30%) Die Säure ist einbasisch. ($C_{21}H_{12}O_3N_3Cl_2Na$: ber. Na 5,31; gef. 5,24%)

1-(o-Benzanilido)-2-phenyl-5-methyl-3,4-triazol (Arnold),



1 g 1-(o-Carboxyphenyl)-2-phenyl-5-methyl-3,4-triazol wurde mit etwas PCl_5 angefeuchtet, mit 0,75 g PCl_5 versetzt und

allmählich bis zur Verflüssigung und Beendigung der Salzsäureentwicklung erwärmt, dann mit trockenem Benzol vermischt und unter Kühlung langsam überschüssiges Anilin zugegeben, sodann noch einige Zeit erwärmt. Die abgeschiedene Substanz wurde mit Wasser, dann mit Sodalösung behandelt und aus Essigester krystallisiert. Außer in Benzol und Ligroin ist die Verbindung gut löslich und bildet feine Nadeln vom Schmp. 253°.

0,071 g gaben 0,1948 g CO₂ und 0,0305 g H₂O.
0,0758 g „ 10,85 ccm N bei 21° und 756 mm.

Berechnet für C ₁₂ H ₁₀ ON ₄ :		Gefunden:
O	74,58	74,83 %
H	5,12	4,81 „
N	15,88	15,77 „

Nitrierung des 1-(o-Carboxyphenyl)-2-phenyl-5-methyl-3,4-triazols

3 g gepulverte Substanz wurden mit etwas Schwefelsäure versetzt und ein Gemisch von 8 g starker Salpetersäure und 9 g konzentrierter Schwefelsäure unter Kühlung zugegeben, später wurde noch einige Zeit auf 50—60° erhitzt, bis alles gelöst war. Nach vorsichtigem Verdünnen mit Wasser schied sich auf Zugabe von Natriumacetat ein Öl ab, welches allmählich fest wurde. Beim Ausziehen mit heißem Wasser wurden gelbe neben farblosen Nadeln erhalten. Durch weiteres Ausziehen mit wenig heißem Wasser resultierte im wesentlichen die farblose Substanz, die sich über ein in starkem Alkali schwer lösliches Natriumsalz reinigen ließ. So verblieb schließlich eine im allgemeinen leicht lösliche, aus Wasser in büschelförmig angeordneten Nadeln krystallisierte Verbindung vom Schmp. 278° in geringer Menge, welche sich als Dinitroderivat erwies. Die gelbe Substanz wurde nicht rein erhalten.

0,0468 g gaben 7,65 ccm N bei 17° und 745 mm.

Berechnet für C ₁₈ H ₁₁ O ₆ N ₆ :		Gefunden:
N	18,98	18,98 %

Andere Versuchsbedingungen ergaben kein günstigeres Resultat, so daß die Versuche abgebrochen wurden.

Umwandlung von Chinazolonen in Triazole 59

Oxydation des 1-(Carboxyphenyl)-2-phenyl-5-methyl- 3,4-triazol in saurer Lösung

10 g der Verbindung wurden in 55 g konzentrierter Salpetersäure gelöst, mit Wasser bis zur beginnenden Abscheidung versetzt und bei 40° mit konzentrierter Permanganatlösung bis zum Bestehenbleiben der roten Farbe behandelt, dann bis höchstens 55° weiter oxydiert, vom Braunstein abfiltriert, dieser mit heißem Wasser ausgezogen und die vereinigten Filtrate auf etwa 70 ccm eingedampft; auf Zugabe von 15 prozent. Silbernitratlösung fiel ein Silbersalz aus, welches mit verdünnter Salzsäure durch gelindes Erwärmen zerlegt wurde; das Filtrat wurde mit Natriumacetat bis zur dauernden Trübung versetzt. Nach dem Stehen über Nacht hatten sich Krystalle abgeschieden, die aus Wasser und dann mehrmals aus Alkohol umkrystallisiert wurden. Man erhielt so feine lange Nadeln vom Schmp. 259°, welche sich in Soda und verdünnten Mineral-säuren lösten.

4,700 mg gaben 10,240 mg CO₂ und 2,010 mg H₂O.

4,580 mg „ 9,850 mg CO₂ „ 1,910 mg H₂O.

3,895 mg „ 0,612 ccm N bei 22° und 759 mm.

Berechnet für C₁₀H₉O₃N₃:

Gefunden:

C	59,1	59,41	59,29 %
H	4,4	4,79	4,72 „
N	20,7	20,42	— „

Diacetylbenzhydrazid, C₆H₅CO.NH.N(CO.CH₃)₂ (Herrmann)

Wird bei der Darstellung des Acetylbenzhydrazids¹⁾ das Benzhydrazid nicht vorsichtig mit Essigsäureanhydrid umgesetzt und die Lösung bis zum Sieden erhitzt, so scheidet sich das Diacetylderivat aus und gibt, aus Wasser umkrystallisiert, farblose Nadeln vom Schmp. 152°. Es ist löslich in Alkohol, Benzol, Aceton, Chloroform, schwer in Äther und Ligroin. Ausbeute 90% der Theorie.

4,817 mg gaben 10,61 mg CO₂ und 2,37 mg H₂O.

0,108 g „ 12,15 ccm N bei 19,5° und 750 mm.

Berechnet für C₁₁H₁₃O₃N₂:

Gefunden:

C	60,0	60,08 %
H	5,49	5,49 „
N	12,78	13,12 „

¹⁾ Curtius u. Struve, dies. Journ. [2] 50, 298 (1894).

Acetylformylhydrazid.

Formylhydrazid¹⁾ wurde nach und nach in eisgekühltes Essigsäureanhydrid gegeben, so daß eine Erwärmung vermieden wurde. Nach einigem Stehen erstarrte die Lösung; man preßt gut ab, wäscht mit Äther nach und krystallisiert aus absolutem Alkohol. Der Schmelzpunkt liegt bei 96°, die Ausbeute beträgt etwa 70% der Theorie.

8,54 mg gaben 0,849 ccm N bei 20° und 752 mm.

Berechnet für $C_2H_3O_2N_2$:
N 27,45

Gefunden:
27,65 %

Wird bei der Acetylierung nicht gut gekühlt, so bildet sich Diformylhydrazid vom Schmp. 158°, welches sich mit der von Schöfer und Schwan²⁾ dargestellten Substanz identisch erwies.

Benzacethydrazid, Anilin und salzsaures Anilin.

2 g Benzacethydrazid wurden mit 8 g Anilin und 3 g salzsaurem Anilin 3 Stunden auf dem Wasserbade unter Umrühren erhitzt. Nach dem Erkalten und Verreiben mit verdünnter Salzsäure schied sich eine Substanz ab, welche nach dem Umkrystallisieren aus Benzol bei 237° schmolz und nach Eigenschaften und Mischschmelzpunkt mit Dibenzhydrazid identisch war.

5,03 mg gaben 0,528 ccm N bei 23° und 755 mm.

Berechnet für $C_{12}H_{11}O_2N_2$:
N 11,7

Gefunden:
12,02 %

Wurde der Ansatz ebensolange auf 140° erhitzt, so enthielt der Rückstand Benzanilid beigemischt, welches durch fraktionierte Krystallisation aus Benzol und Alkohol vom Dibenzhydrazid getrennt werden konnte. Ein Kondensationsprodukt ließ sich nicht nachweisen.

Der analoge Ansatz mit p-Toluidin und dessen salzsaurem Salz ergab neben Dibenzhydrazid p-Benztoluid.

1,5-Di-phenyl-2-methyl-1,3,4-triazol (VI)

1,78 g Acetylbenzhydrazid, 1,9 g Anilin und 2,1 g P_2O_5 wurden gut verrührt und im Ölbad mit Steigrohr 45 Minuten zum Sieden erhitzt. Die erstarrte Schmelze wurde zerrieben

¹⁾ Schöfer u. Schwan, dies. Journ. [2] 51, 180 (1895).

²⁾ Dies. Journ. [2] 51, 182 (1895).

Umwandlung von Chinazolonen in Triazole 61

und mehrmals mit Wasser ausgekocht (der dunkle Rückstand ließ sich nicht krystallisieren), wobei überschüssiges Anilin abdestillierte, während das gebildete Triazol in Lösung ging und beim Erkalten sich ausschied. Es zeigte nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Wasser den Schmp. 161°, 0,2 g.

4,915 mg gaben 13,89 mg CO₂ und 2,51 mg H₂O.

4,46 mg „ 0,704 ccm N bei 21° und 745 mm.

Berechnet für C₁₅H₁₃N₃:

C	76,6
H	5,57
N	17,88

Gefunden:

77,07 %
5,67 „
17,97 „

Die Substanz ist leicht löslich und bildet mit alkoholischer Pikrinsäure ein Pikrat von Schmp. 182°; andere charakteristische Salze wurden nicht erhalten. Mit alkoholischem Silbernitrat gibt die Basenlösung eine weiße Fällung.

1-p-Tolyl-2-methyl-5-phenyl-1,3,4-triazol

Es wurden 1,8 g Acetylbenzhydrazid, 2,1 g p-Toluidin und 2,1 g P₂O₅ eine Stunde zum Sieden erhitzt. Die Aufarbeitung erfolgte wie vorher und die Substanz wurde aus Aceton umkrystallisiert. Schmp. 162,5°, Ausbeute 0,16 g.

4,785 mg gaben 0,870 ccm N bei 19° und 764 mm.

Berechnet für C₁₆H₁₅N₃:

N	16,88

Gefunden:

16,68 %

Löst man in verdünnter Salzsäure und gibt konzentrierte Säure hinzu, so scheidet sich allmählich das Chlorhydrat vom Schmp. 205—210° in derben Krystallen ab. Das Pikrat entsteht durch Vermischen der wäßrigen Lösungen und bildet Nadeln vom Schmp. 160—162°.

1-o-Tolyl-2-phenyl-5-methyl-1,3,4-triazol

Die in analoger Weise erhaltene Schmelze wurde in verdünnter Salzsäure gelöst und mit Lauge alkalisiert. Die beim Stehen abgeschiedene Substanz wurde mehrmals aus Aceton krystallisiert. Schmp. 177,5°, Ausbeute 0,26 g.

4,15 mg gaben 0,604 ccm N bei 19° und 755 mm.

Berechnet für C₁₆H₁₅N₃:

N	16,88

Gefunden:

16,90 %

Die Verbindung ist leicht löslich und gibt ein Chlorhydrat, welches gegen 210° schmilzt. Das Pikrat (in alkoholischer Lösung dargestellt) verflüssigt sich bei 186°.

2-Phenyl-5-methyl-1,3,4-triazol (VII)

2,1 g Benzhydrazid und 0,9 g Acetamid wurden im Ölbad 6 Stunden auf 230—240° und anschließend 7 Stunden auf 250—260° erhitzt. Das Produkt löste man in verdünnter Salzsäure und alkalisierte mit Soda, worauf sich ein Öl abschied, welches mit Benzol aufgenommen wurde; nach dem Einengen der Lösung krystallisierte das Triazol in farblosen Nadeln aus, welche nach dem Umkrystallisieren aus dem gleichen Solvens bei 164,5° schmolzen, 0,35 g.

1,411 mg gaben 0,820 ccm N bei 20° und 760 mm.

Berechnet für $C_{10}H_{11}N_3$:

N 28,42

Gefunden:

28,42 %

Die Verbindung ist leicht löslich, sie gibt in Alkohol ein Pikrat vom Schmp. 158°, das Chlorhydrat schmilzt gegen 280°.

Das Filtrat der Benzollösung enthielt noch etwas Dibenzhydrazid.

1-Phenyl-2,5-dimethyl-1,2,4-triazol (V)

1 g Acetylformylhydrazid wurden mit 4 g Anilin und 2 g P_2O_5 2 Stunden auf 190—200° und eine Stunde auf 230° erhitzt. Die Lösung in verdünnter Salzsäure wurde mit Soda versetzt und das Anilin mit Wasserdampf abgetrieben, der Rückstand eingedampft und mit heißem Benzol ausgezogen. Die durch Konzentration in geringer Menge erhaltenen Krystalle schmolzen nach viermaligem Umkrystallisieren bei 236° und erwiesen sich als identisch mit 1-Phenyl-2,3-dimethyl-1,2,4-triazol.

4,125 mg gaben 10,48 mg CO_2 und 2,25 mg H_2O .

3,814 mg „ 9,610 mg CO_2 und 2,130 mg H_2O .

2,691 mg „ 0,558 ccm N bei 20° und 751 mm.

2,89 mg „ 0,495 ccm N bei 21° „ 758 mm.

Berechnet für $C_{10}H_{11}N_3$:

O 69,82

H 6,80

N 24,27

Gefunden:

68,95 68,72 %

6,10 6,21 „

23,87 23,90 „

Acethydrazid und Formanilid. 1-Phenyl-1,3,4-triazol (VIII)

4 g Acethydrazid wurden mit 8 g Formanilid eine Stunde auf 150°, 2 Stunden auf 200° und 4 Stunden auf 230° er-

Umwandlung von Chinazolonen in Triazole 63

hitzt. Die Schmelze wurde mit Soda eingedampft und mit Benzol ausgezogen. Die erhaltenen wenigen Krystalle schmolzen nach dreimaligem Umkrystallisieren bei 122°, das Pikrat bei 172°.

4,290 mg gaben 10,45 mg CO₂ und 1,76 mg H₂O.

4,89 mg „ 1,282 ccm N bei 21° und 749 mm.

Berechnet für C₈H₇N₃:

Gefunden:

C	66,18	66,42 %
H	4,86	4,59 „
N	28,96	28,92 „

2-Methyl-3-amino-4-chinazolon aus o-Aminobenzhydrazid und Acetamid

Die Verbindung bildete sich durch Erhitzen von 8 g o-Aminobenzhydrazid mit 1,2 g Acetamid auf 200° während 6 Stunden. Die in verdünnter Salzsäure gelöste Schmelze schied auf Zusatz von Soda das Chinazolon ab, welches sich nach der Reinigung mit einem Vergleichspräparat identisch erwies. Aus dem eingedampften Filtrat ließ sich mit Alkohol ein grünliches Öl ausziehen, welches nicht krystallisierte.

Dichloracetylbenzhydrazidchlorid (X)

1,78 g Acetylbenzhydrazid wurden mit 8 g PCl₅ gut verrieben, worauf Reaktion und Verflüssigung eintrat, die durch gelindes Erwärmen bis zur Beendigung der Salzsäureentwicklung vervollständigt wurde. Nach einigem Stehen wurde verschiedentlich mit Äther ausgezogen, dieser mit Eisstückchen behandelt und die Ätherschicht mit Soda stehen gelassen. Nach dem Konzentrieren des Lösungsmittels schieden sich Krystalle aus, die nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Äther bei 148° schmolzen, Ausbeute 90 mg.

4,47 mg gaben 6,38 mg CO₂ und 0,72 mg H₂O.

5,04 mg „ 0,425 ccm N bei 22° und 758 mm.

8,955 mg „ 18,84 mg AgCl.

Berechnet für C₈H₆N₂Cl₄:

Gefunden:

C	38,8	38,62 %
H	2,18	1,80 „
N	9,98	9,79 „
Cl	49,95	50,64 „

Versuche, die Substanz mit Natriumalkoholat umzusetzen, gaben unbefriedigende Resultate.

Über 4-Chlor-2-aminobenzoessäure

Von

Gustav Heller und Ludwig Hessel

(Eingegangen am 25. Juli 1929)

Aus den Arbeiten über Anthranilsäure hat sich ergeben, daß die Substanz in heterocyclische Verbindungen übergeführt werden kann, welche den viergliedrigen Ring der Acylanthranile, den Fünferkern der Indigoreihe, oder den sechsgliedrigen Ring der Chinazolone, des Benzazimids und anderer Substanzen enthalten.

Durch das Entgegenkommen der I. G. Farbenindustrie stand uns die monosubstituierte 4-Chlor-2-aminobenzoessäure, welche nach dem D.R.P. 244207 aus 2,4-Dichlorbenzoessäure durch Einwirkung von Ammoniak bei Gegenwart von Kupferverbindungen erhalten worden war, zur Verfügung. Die gleiche Substanz ist von Kohn¹⁾, vom 4-Chloracetanilid ausgehend, gewonnen worden und neuerdings auch von Hunn²⁾ aus 2-Nitro-4-chloranilin. Wir hielten es für angezeigt zu untersuchen, ob die Tendenz zur Bildung der verschiedenen Ringssysteme hier zu abweichenden Reaktionen führen würde, was aber in keinem Falle vorwiegend zutraf.

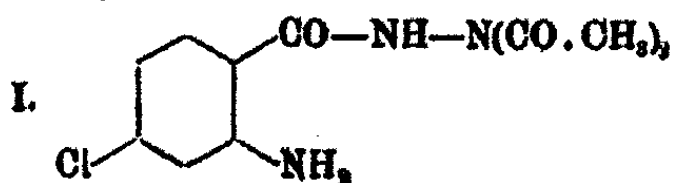
Das aus dem Methylester der Säure mit Hydrazinhydrat erhaltene 4-Chlor-2-aminobenzhydrazid gab mit Essigsäureanhydrid eine Diacetylverbindung. Da nach G. Heller³⁾ die erste Acetylgruppe in den Hydrazinrest, die zweite aber in die Aminogruppe eintritt, wodurch Substanzen entstehen, welche in verdünnten Säuren nicht löslich sind, dürfte hier aus der leichten Löslichkeit in Mineralsäuren zu schließen sein, daß die Aminogruppe nicht acetyliert ist; da ferner die Substanz auch in Alkali löslich ist, was nur durch Enolisierung der

¹⁾ Monatsh. 22, 485 (1901).

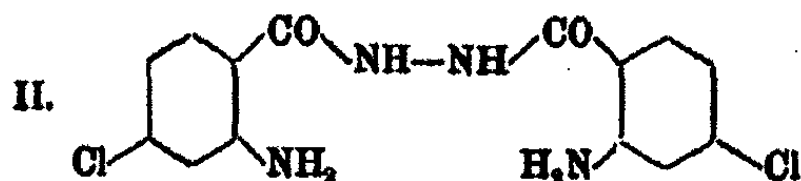
²⁾ Journ. Amer. Chem. Soc. 45, 1024; Chem. Zentralbl. 1923, III, 920.

³⁾ Dies. Journ. [2] 111, 40 (1925).

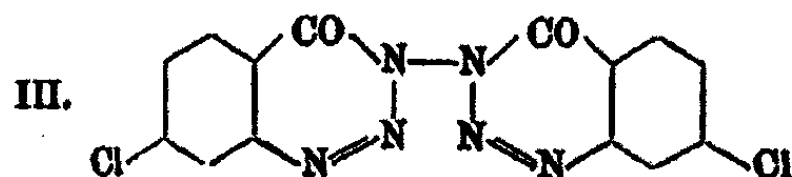
CO—NH-Gruppe erklärt werden kann, befinden sich wahrscheinlich beide Acetylgruppen an demselben Stickstoffatom, entsprechend Formel I.



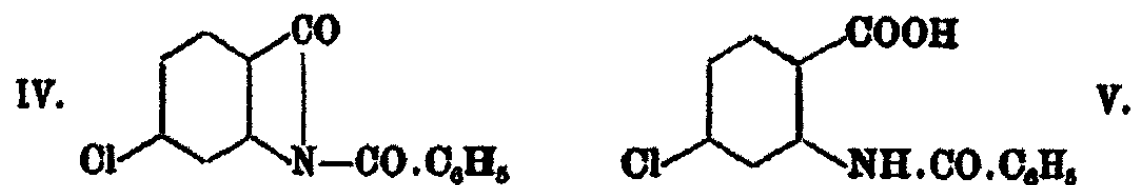
Die aus dem Anthranilsäurehydrazid durch Erhitzen auf 200° erhältliche Substanz ist nach der Untersuchung von G. Heller und Reichardt¹⁾ Di-(anthranilsäurehydrazid). Die gleiche Struktur, entsprechend der Formel II, kommt dem



sich leicht bildenden Chlorderivat zu, wobei auffallend ist, daß die Substanz von Alkali nur schwierig aufgenommen wird. Durch Einwirkung von salpetriger Säure geht die Verbindung in das Dichlorbisbenzazimid III über.



Wie bei der Benzoylierung der Anthranilsäure in Pyridin²⁾ Benzoylanthranil neben Benzoylanthranilsäure entsteht, so bilden sich hier zu etwa gleichen Teilen 4-Chlor-2,1-benzoylanthranil IV neben 4-Chlor-2-benzoylanthranilsäure V.



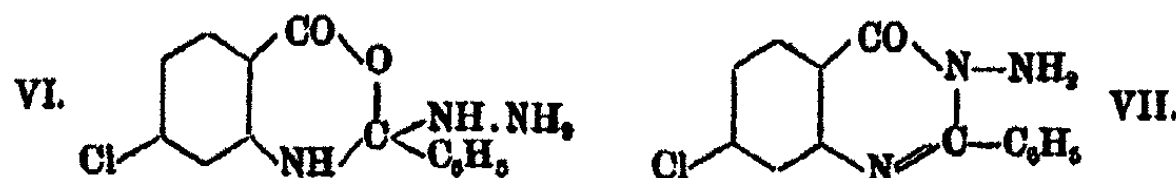
Nach G. Heller³⁾ addiert Benzoylanthranil in alkoholischer Lösung Hydrazin, ebenso entsteht hier 6-Chlor-3-phenyl-

¹⁾ Dies. Journ. [2] 118, 146 (1928).

²⁾ G. Heller u. Flesselmann, Ann. Chem. 324, 184 (1902); Ber. 48, 1184 (1915).

³⁾ Ber. 48, 1186 (1915).

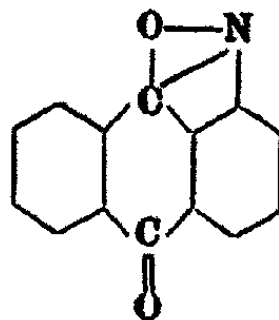
8-hydrazino-8,4-dihydrobenzoxazon VI¹⁾ und diese Substanz lagert sich beim Erhitzen mit Eisessig unter Austritt von Wasser in 7-Chlor-2-phenyl-8-amino-4-chinazolon VII um.



¹⁾ Wie aus der früheren Diskussion hervorgeht, kann den Substanzen vom Typus VI keine andere Konstitution zukommen, da die Hydrazingruppe am Kohlenstoff sitzt und in Asid und Benzylidenverbindung übergeführt werden kann, ohne daß das Molekül eine Spaltung erleidet; ferner haben die Substanzen Lactoncharakter, da der Ring mit Alkali gelöst wird und Säure die ursprüngliche Substanz regeneriert. Den Acylantranilen kommt dagegen keine Lactonnatur zu, da Lactone kein Hydrazin in fester Bindung addieren. Erst durch die Einwirkung von Hydrazin erfahren die Acylantranile eine Umformung unter Bildung von Lactonen, wie ich eingehend auseinandergesetzt habe [Ber. 48, 1186 (1915); 52, 2295 (1919)]. Wenn nun Schröter [Ber. 53, 280 (1920)] darauf aufmerksam macht, daß manche Lactone Hydrazin addieren [vgl. Blaise und Luttringer, Compt. rend. 140, 790 (1905)], so entstehen in diesen Fällen stets lockere, salzartige Verbindungen, die äußerst leicht gespalten werden; das kann aber auch als Beweis dafür angesehen werden, daß die Acylantranile keine Lactone sind.

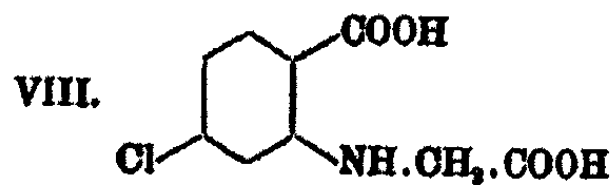
Ganz ebenso liegen die Verhältnisse bei den Azlactonen (Lactimiden) und Lactimonen. Wie ich Ber. 52, 2297 mit Hilde Lauth ausgeführt habe, gaben diese mit Hydrazinhydrat ganz analoge Derivate, die den Lactonring enthalten, während die Azlactone selbst keine Lactone sind. Die frühere, von der Baeyerschen Spannungstheorie herrührende Mißliebigkeit der vier- und dreigliedrigen Ringe darf heute wohl als überwunden angesehen werden. Von verschiedenen Forschern sind seit meinen Ausführungen die Azlactone erwähnt und mit der alten Formel versehen worden, ohne daß meine Arbeit angeführt wurde oder Gründe für die Beibehaltung der früheren Formulierung angegeben wurden.

Ferner sei darauf aufmerksam gemacht, daß von Schaarschmidt [Ber. 49, 1632 (1916)] Substanzen mit der Formulierung



als Benzoylenanthranile benannt worden sind. Brass und Albrecht [Ber. 61, 988 (1928)] bezeichnen analog gebaute Verbindungen einfach

Da die direkte Kombination der Chloranthranilsäure mit Chloressigsäure nicht gelang, wurde zunächst nach Kohner¹⁾ durch Einwirkung von Formaldehyd und Cyankalium die 4-Chlorphenyl-2-glycinnitrilcarbonsäure dargestellt, welche durch Erhitzen mit starkem Alkali in 4-Chlorphenyl-2-glycin-1-carbonsäure VIII übergang. Nach einer Mitteilung von Bayer & Cie.



im D.R.P. 118240 erhält man durch Erhitzen von Phenylglycin-carbonsäure mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat Diacetylindoxyl. Dieses gibt beim Erwärmen mit Natronlauge Indoxylnatrium, welches sich leicht in Indigo überführen läßt. Die Reaktion ging hier nicht sehr glatt von statten, doch tritt durch Einwirkung von Alkali schon in der Kälte Indoxyl- und Indigobildung ein. Der Farbstoff erwies sich als identisch mit dem aus Nitrochlorphenylmilchsäureketon erhaltenen 2,2-Dichlorindigo.

Mit Ausnahme der bei dieser Reaktion gebildeten Zwischenprodukte besitzen die Substanzen eine gute oder bessere Krystallisierbarkeit als die entsprechenden Verbindungen der Anthranilsäure.

Beschreibung der Versuche

4-Chlor-2-aminobenzoessäure

Die von der I. G. Farbenindustrie überlassene technische Säure wurde mit verdünnter Sodalösung behandelt, die Salzlösung filtriert und mit Salzsäure die Substanz wieder ausgefällt. Sie wird dann zweckmäßig durch das in sehr starker

als Anthranile. Um einer Verwirrung vorzubeugen, möge darauf hingewiesen sein, daß die Substanzen nach vorhandenen Analogien als Anthranilsäure anzusprechen sind. Irgendwelche Schlüsse auf die Konstitution des Anthranils und seiner Derivate lassen sich nicht daraus ziehen.

Übrigens ist der Artikel über Anthranil in Meyer-Jacobson II. Band, 8. Tl., S. 1514 (1920) nicht in allen Teilen zutreffend.

G. Heller.

¹⁾ Dies. Journ. [2] 63, 398 (1901).

Lange schwer lösliche Natriumsalz gereinigt und die Säure aus 50prozent. Essigsäure und aus Alkohol krystallisiert; ihr Schmelzpunkt liegt dann bei 230° (Kohn $235-236^{\circ}$, Hunn 240°). Sie konnte demnach aus dem technischen Präparat nicht durchaus rein erhalten werden, doch zeigte der Methylester den von Hunn angegebenen Schmelzpunkt.

4-Chlor-2-aminobenzoessäureester

Der Äthylester, mit 5 Tln. absolutem Alkohol und 2 Tln. alkoholischer Salzsäure durch fünfständiges Erhitzen, Abdestillieren des Alkohols und Behandeln des Rückstandes mit überschüssiger Sodalösung dargestellt, ist mit Wasserdampf flüchtig, leicht löslich in organischen Solventien und krystallisiert aus Petroläther in farblosen Nadelbüscheln vom Schmelzpunkt 41° , Ausbeute 50% der Theorie.

0,1595 g gaben 10,1 ccm N bei 15° und 742 mm.

Berechnet für $C_8H_7ClO_2N$:
N 7,02

Gefunden:
7,24 %

Der in analoger Weise dargestellte Methylester schmilzt bei $68,5^{\circ}$ und ist durch einen lebhaften an Vanille erinnernden Geruch ausgezeichnet, der Äthylester riecht etwas schwächer.

4-Chlor-2-aminobenzoessäurehydrazid

1 g Methylester wurde mit 0,6 g 50 prozent. Hydrazinhydrat 2 Stunden unter Rückfluß zum Sieden erhitzt, wobei allmähliches Homogenwerden eintrat. Die nach dem Erkalten erstarrende Masse wurde abgesogen, mit Wasser gewaschen und getrocknet. In Alkohol und Essigester ist die Substanz leicht löslich, schwer in Ligroin und krystallisiert aus Benzol in seidenglänzenden Nadelchen vom Schmp. 151° . Ausbeute 95% der Theorie, leicht löslich in verdünnten Säuren.

0,0598 g gaben 12,2 ccm N bei 22° und 740 mm.

Berechnet für $C_8H_7ON_2Cl$:
N 22,64

Gefunden:
22,48 %

4-Chlor-2-aminobenzoessäurediacetylhydrazid (Formel I)

Die Verbindung wird erhalten durch Zugabe von 0,7 Tln. Essigsäureanhydrid zu dem in warmem Essigester gelösten

Hydrazid und Einengen der Flüssigkeit. Die Verbindung ist leicht löslich in verdünnten Säuren und Alkalien, mäßig schwer in organischen Lösungsmitteln und krystallisiert aus Benzol in Nadeln vom Schmp. 214°.

0,1182 g gaben 16,0 ccm N bei 22° und 748 mm.

0,041 g „ 5,75 ccm N bei 21° „ 749 mm.

Berechnet für $C_{11}H_{11}O_2N_2Cl$: Gefunden:
N 15,59 15,75 15,68 %

Di-(4-chlor-2-aminobenzoesäure)-hydrazid
(Formel II)

Beim fünfstündigen Erhitzen des Hydrazids im Ölbade auf 200° entweicht Hydrazin und die Substanz wird allmählich fest. Man kocht zur Entfernung von unangegriffenem Material zweimal mit Benzol aus und krystallisiert das Ungelöste aus Alkohol, wobei farblose Nadelchen vom Schmp. 272° erhalten werden. Die Substanz ist im allgemeinen schwer löslich, auch in verdünnten Säuren; von verdünnten Alkalien wird sie beim Erwärmen langsam gelöst.

0,080 g gaben 0,1094 g CO_2 und 0,0166 g H_2O .

0,0784 g „ 11,45 ccm N bei 21° und 755 mm.

0,0152 g in 0,885 g Campher gaben 5° Depression.

0,015 g in 0,2808 g „ „ 6,5° „

Berechnet für $C_{14}H_{11}O_2N_4Cl_2$: Gefunden:
C 49,56 49,78 %
H 3,54 3,09 „
N 16,52 16,50 „

Mol.-Gew.: Berechnet: 339. Gefunden: 316, 329.

Die Eisessiglösung der Substanz schied auf Zugabe von Nitrit farblose Nadeln ab, welche aus Essigester krystallisierten und bei 245° schmelzen; sie sind das zugehörige Dichlor-(bisbenzazimid) Formel III.

4-Chlor-2,1-benzoylanthranil (Formel IV)

In eine Lösung von 1 g Chloranthranilsäure in 4 g Pyridin wurde unter Eiskühlung 1 g Benzoylchlorid eingetropft. Sehr rasch schied sich ein Krystallbrei aus, dessen Abscheidung nach mehrstündigem Stehen durch Zugabe von etwas verdünnter Salzsäure vervollständigt wurde. Die filtrierte Substanz besteht aus zwei Verbindungen und wurde zur Trennung mit verdünnter Natronlauge verrieben; nach einigem Stehen

wurde filtriert (Filtrat A) und der Rückstand ausgewaschen und getrocknet. Die Substanz ist schwer löslich in Benzol und Essigester, leichter in Alkohol, Pyridin, Aceton und krystallisiert aus Eisessig in perlmutterglänzenden Blättchen vom Schmp. 198°. Verdünnte Säuren und Alkalien greifen in der Kälte nicht an.

0,1004 g gaben 4,95 ccm N bei 23° und 749 mm.

Berechnet für $C_{11}H_9O_2NCl$:

N

5,44

Gefunden:

5,45 %

4-Chlor-2-benzoylaminobenzoessäure (Formel V)

Wird das Filtrat A angesäuert, so scheidet sich die benzoylierte Säure ab; sie wird als ausschließliches Reaktionsprodukt erhalten, wenn der Krystallbrei der Benzoylierung mit einem Überschuß von Mineralsäure stehen bleibt. Die Verbindung ist gut löslich in Alkohol, Eisessig, Benzol, Aceton, Essigester und krystallisiert aus Benzol in farblosen Nadeln vom Schmp. 219°. Durch gelindes Erwärmen mit konzentrierter Schwefelsäure geht die Verbindung in Chlorbenzoylanthranil über.

0,1032 g gaben 0,2311 g CO_2 und 0,0342 g H_2O .

0,079 g „ 8,8 ccm N bei 22° und 740 mm.

Berechnet für $C_{14}H_{10}O_2NCl$:

C

60,98

Gefunden:

61,04 %

H

3,65

3,70 „

N

5,08

5,28 „

Die Ausbeute betrug 0,6 g Benzoylanthranil und 0,85 g Benzoylanthranilsäure.

6-Chlor-3-phenyl-3-hydrazino-2,4-dihydrobenzoxazon (Formel VI)

0,4 g Chlorbenzoylanthranil wurden durch Erwärmen in 20 g absolutem Alkohol gelöst, etwas abgekühlt und 0,8 g 50 prozent. Hydrazinhydrat zugegeben, beim weiteren Kühlen fiel das Reaktionsprodukt rasch aus. Die Substanz ist in Eisessig leicht löslich, auch in heißem Alkohol, Essigester, verdünntem Alkali, schwer in Benzol. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol wurden lange, seidenglanzende Nadeln vom Schmp. 214° erhalten. 0,26 g Ausbeute.

4-Chlor-2-aminobenzoessäure

71

0,0796 g gaben 9,95 ccm N bei 23° und 760 mm.

Berechnet für $C_{14}H_{12}O_2N_2Cl$:

N 14,51

Gefunden:

14,16 %

7-Chlor-2-phenyl-8-amino-4-chinazolon (Formel VII)

0,2 g des Benzoxazons wurden in 3 g Eisessig gelöst und kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt; nach dem Verdünnen mit Wasser erfolgte Krystallisation. Die Verbindung war in Benzol, Alkohol, Eisessig und Essigester löslich. Aus Benzol wurden weiße Nadeln erhalten, welche bei 198° schmolzen. Ausbeute 0,16 g.

0,1206 g gaben 16,55 ccm N bei 20° und 754 mm.

Berechnet für $C_{14}H_{10}ON_2Cl$:

N 15,51

Gefunden:

15,62 %

4-Chlor-2-acetantranil

In einem Kolben wurden 15 g Essigsäureanhydrid erhitzt¹⁾ und 5 g Chlorantranilsäure allmählich eingetragen, welche sofort in Lösung ging. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels bis zur Hälfte, krystallisierte das Reaktionsprodukt sehr bald. Die Substanz ist in Eisessig leicht löslich, ferner in Benzol, Alkohol und krystallisiert aus Essigsäureanhydrid in gelblichen Nadeln vom Schmp. 145°. Ausbeute 5 g. Durch Stehen mit Wasser erfolgt allmählich Übergang in die Chloracetantranilsäure.

0,0928 g gaben 6,25 ccm N bei 24° und 752 mm.

Berechnet für $C_9H_8O_2NCl$:

N 7,16

Gefunden:

7,48 %

4-Chlor-2-acetantranilsäure

Die Substanz bildet sich schneller durch Lösen des Chloracetantranils in verdünntem Alkali und Ansäuern. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Essigester, auch in heißem Benzol, schwer in Ligroin. Aus Wasser erhält man farblose Nadeln vom Schmp. 213°.

0,1086 g gaben 6,3 ccm N bei 20° und 750 mm.

Berechnet für $C_9H_8O_2NCl$:

Cl 6,56

Gefunden:

6,53 %

¹⁾ Ber. 40, 998 (1907).

7-Chlor-2-methyl-3-amino-4-chinazolon

2 g Chloracetantranil wurden mit 20 g absoluten Alkohols in Lösung gebracht und nach dem Abkühlen 4 g 50 prozent. Hydrazinhydrat zugegeben. Nach kurzem Stehen wurde mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt, worauf das Reaktionsprodukt nach einiger Zeit sich in farblosen Nadeln abschied. Die Verbindung ist in heißem Benzol, Alkohol, Essigester löslich, Fehlingsche Lösung wird in der Wärme reduziert. Durch zweistündiges Kochen mit 60 prozent. Essigsäure oder Erhitzen mit Eisessig wurde die Substanz nicht verändert. Ein Zwischenprodukt scheint hier nicht isolierbar zu sein.

0,1281 g gaben 0,2825 g CO_2 und 0,0448 g H_2O .
 0,0612 g „ 10,85 ccm N bei 18° und 748 mm.

Berechnet für $\text{C}_8\text{H}_8\text{ON}_2\text{Cl}$:		Gefunden:
C	51,54	51,52 %
H	8,85	4,08 „
N	20,05	20,15 „

4-Chlorphenyl-2-glycinnitril-1-carbonsäure

In einem Rundkolben wurden 7 g Chloranthranilsäure mit 8 g Eisessig gut durchgeschüttelt und unter Eiskühlung und Schütteln von 5 g Cyankalium so viel zugegeben, bis die Masse fest wurde; darauf ließ man aus einem Tropftrichter von 5 ccm Formaldehydlösung so viel zutropfen, bis wieder Weichwerden erfolgte. Auf diese Weise wurde nach und nach die gesamte Menge Cyankalium und Formaldehyd eingetragen; man erwärmte dann $\frac{1}{2}$ Stunde auf 80°, rührte nach dem Erkalten mit Wasser gut durch und saugte ab. Zur Reinigung wurde in warmem Wasser suspendiert und mit Sodalösung in geringem Überschuß versetzt. Die filtrierte, dunkle Lösung wurde nach dem Erkalten in 20 ccm konzentrierte Salzsäure gegossen und das wieder gefällte Cyanid isoliert. Es ist leicht löslich in Essigester, Aceton, schwer in warmem Eisessig, Alkohol, Benzol. Aus Toluol erhält man gelbliche Prismen, welche bei 215° unter Zersetzung schmelzen.

0,1809 g gaben 15,1 ccm N bei 23° und 755 mm.

Berechnet für $\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_2\text{N}_2\text{Cl}$:		Gefunden:
N	13,06	12,94%

4-Chlorphenyl-2-glycin-1-carbonsäure (Formel VIII)

5 g Nitril wurden mit 30 ccm 50 prozent. Kalilauge auf dem Wasserbade bis zur Beendigung der NH_3 -Entwicklung erhitzt, mit Wasser verdünnt und in konzentrierte Salzsäure eingetragen. Die Substanz ist in Eisessig leicht löslich, schwer in Alkohol, Benzol, Essigester, Aceton, die Lösungen zeigen blauviolette Fluorescenz. Durch Umkrystallisieren aus Eisessig wurden rötliche Nadelchen erhalten, welche bei 228° schmelzen.

0,0678 g gaben 8,75 ccm N bei 26° und 759 mm.

Berechnet für $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_4\text{NCl}$:

N 6,10

Gefunden:

6,09 %

Der zugehörige Dimethylester, mit methylalkoholischer Salzsäure dargestellt, krystallisiert aus Benzol in farblosen Nadeln vom Schmp. 189° . Er ließ sich durch Kochen mit Natriummethylatlösung nicht in Chlorindoxylester überführen.

2,2-Dichlorindigo

1 g Chlorphenylglycincarbonsäure wurden mit 5 g Essigsäureanhydrid und 0,5 g geschmolzenem Natriumacetat eine Stunde erhitzt, wobei CO_2 -Entwicklung zu beobachten war. Das durch Verrühren mit der vierfachen Menge Wasser isolierte Öl wurde nach längerem Stehen fest. Es wurde filtriert, der Rückstand einige Zeit mit Äther durchgeschüttelt und die ätherische Lösung noch mit etwas Petroläther versetzt. Nach dem Filtrieren von abgeschiedenen Flocken wurde das Lösungsmittel verdampft und der nicht krystallisierende Rückstand mit verdünntem Alkali behandelt, wobei schon in der Kälte, schneller beim Erwärmen die Bildung des Dichlorindigos erfolgte. Die Substanz zeigte die Reaktionen des auf andere Weise dargestellten Farbstoffs¹⁾, ebenso die Küpenbildung mit Alkali und Natriumhydrosulfit. Da die Verbindung sich nicht umkrystallisieren ließ, wurde sie noch mit Alkohol ausgekocht und war dann rein.

0,0466 g gaben 8,65 ccm N bei 27° und 753 mm.

Berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_6\text{O}_2\text{N}_2\text{Cl}_2$:

N 8,46

Gefunden:

8,52 %

Der in Äther unlösliche Rückstand zeigte keine Reaktion mit verdünntem Alkali.

¹⁾ Ber. 87, 1866 (1904).

Zur Geschichte des Äthers (Diäthyläthers)

Von

Ernst Darmstaedter

(Eingegangen am 27. Juli 1928)

Zu den wenigen Angaben historischer Art, die man heute noch in Lehr- und Handbüchern der Chemie findet, gehört die Notiz, daß man schon im 16. Jahrhundert den Äthyläther und seine Bildungsweise aus Alkohol und Schwefelsäure kannte, die von Valerius Cordus beschrieben worden sei. Valerius Cordus, als Sohn des Euricius Cordus 1515 zu Siemershausen in Hessen geboren, als junger Arzt 1544 gestorben und in Rom (Maria de Anima) bestattet, ist als „Entdecker des Äthers“ zu einer gewissen Berühmtheit gekommen, die von Chauncey D. Leake im VII. Bd. (1925) der schönen Zeitschrift „Isis, Internat. Review devoted to the History of Science“ in einer Abhandlung „Valerius Cordus and the Discovery of Ether“ erneuert wurde. Der genannte Autor feiert Cordus als Entdecker des Äthers und nimmt an, daß Paracelsus seine Kenntnis des Äthers Cordus verdanke. Gegen diese Auffassung wandte sich Karl Sudhoff in der Tschirch-Festschrift in einem Aufsatz „Valerius Cordus, der Äther und Theophrast von Hohenheim“ (1926), besonders auf Grund von Zeitangaben in Verbindung mit den Lebensverhältnissen des Val. Cordus und des Paracelsus, wobei dieser beste Kenner Hohenheims zu dem Schlusse kommt, „daß für die Annahme, an Hohenheim sei irgendwie durch Cordus oder seinen Onkel Ralla die Kenntnis vom Äther und seiner Gewinnung vermittelt worden, bestimmt auch nicht der allermindeste Anhalt vorhanden ist. Ob umgekehrt Cordus oder Ralla von Hohenheims Kenntnis Vorteil gezogen haben, muß den Gegenstand neuer Untersuchung bilden. Ist deren Ergebnis negativ, so sind andere Quellen für die Vitriolkenntnis

des Leipziger Apothekers (Ralla) und seines Neffen (Val. Cordus) historisch aufzudecken“.

Wenn ich jetzt eine solche Untersuchung unternehme, so tue ich es zunächst vom Standpunkte des Chemikers aus mit der Frage als Ausgangspunkt, die bisher nicht genügend untersucht wurde: „Was berichtet denn Valerius Cordus eigentlich über den Äther?“ Um Irrtümer und Mißverständnisse zu vermeiden, bringe ich hier zunächst eine getreue Übersetzung, die ich auf Grund der auch von Chauncey D. Leake und von Sudhoff erwähnten Schrift des Cordus „De artificiosis extractionibus“ ausgeführt habe.

Es wäre unangebracht, vieles aus den erwähnten Abhandlungen von Leake und Sudhoff hier zu wiederholen und es mag die Bemerkung genügen, daß Konrad Gesner sich mit dem Nachlasse des Val. Cordus beschäftigt und 1581 bei J. Rihel in Straßburg eine Art Gedächtnisband für den früh verstorbenen Forscher herausgegeben hat, der auch die oben erwähnte Schrift „De artificiosis extractionibus“ enthält. Mit Sudhoff will ich es dahingestellt sein lassen, ob Val. Cordus tatsächlich der geistige Urheber dieser Abhandlung ist, die auch noch später wiederholt gedruckt wurde (z. B. Lyon 1600 in: Val. Cordi Dispensatorium, S. 316ff. mit der Überschrift (S. 316): Valerii Cordi De Extractione . . . Libellus tripartitus a Conrado Gesnero primum publicatus et Val. Cordi annotationibus in Dioscoridem ab eodem annexus).

Wir geben nun dem Verfasser dieser Schrift — sei es nun Cordus oder ein anderer — das Wort, und zwar in der Weise, daß wir die Kapitel über die „Äther-Destillation“ (nach bisheriger Auffassung) wörtlich in Übersetzung bringen, während die ersten neun Kapitel, welche die Darstellung des „Vitriolöls“ behandeln, ihrem nicht weiter auffälligen Inhalte nach nur kurz gekennzeichnet werden sollen.

Valerius Cordus über die Darstellung des Oleum Vitrioli Dulce
Übersetzt nach dem Text in Val Cordi Dispensatorium Lugduni 1600 S. 332

[*Ex austero quomodo dulce fiat (Oleum Vitrioli)*] (Cap. 10)

Im Vorhergehenden wurde gesagt, daß das scharfe Vitriolöl aus einer zweifachen Mischung bestehe, nämlich aus viel Alaun und wenig Schwefel. Wenn nun aus dem scharfen Öl ein

süßes ausgezogen wird, so geschieht nichts anderes, als daß der Schwefel vom Alaun geschieden wird. Es ist also das süße Vitriolöl nichts anderes als ein Schwefelöl, oder Schwefel selbst, in flüssige Substanz gebracht. Und diese Substanz kann in eigentlichem Sinne als Öl bezeichnet werden, denn sie ist fettig und ölig (*pingue unctuosumque*), wie der Schwefel selbst, der sich in Öl und nicht in Wasser löst (*in oleo et non in aqua liquescit*. Bezieht sich offenbar auf die Löslichkeit des Schwefels in ätherischen Ölen, z. B. Terpentinöl. An die Tatsache, daß Schwefel, wie es in modernen Angaben heißt, zu öliger Flüssigkeit schmilzt, wird hier wohl weniger gedacht. Die Konstruktion „in oleo et non in aqua“ deutet auf ersteres). Es folgt nun die Art der Abscheidung (des Öles).

Cap. Xi. Die Art (Methode) der Abscheidung (*segregationis*)

Nimm von schärfstem und dreimal sublimiertem Branntwein (*Vini ardentis*) (auffallenderweise wird der Ausdruck „sublimati“ gebraucht. Nicht destillat) sechs Unzen, von scharfem Vitriolöl ebensoviel, vermische in einem Venezianischen (*Veneto*) Glas, bringe (das Gemenge) in eine kleine Cucurbita mit enger Mündung (Destilliergefäß) und verschließe die Mündung (Hals, Öffnung) mit bestem Lehm. Dann lasse einen Monat oder zwei stehen.

Gieße dann (die Flüssigkeit) in ein Destilliergefäß mit angeschmolzenem Helm, wie es unsere Abbildung zeigt, setze dieses in einen kleinen Ofen und umgebe zur Hälfte mit Asche. Bringe dann eine Vorlage (*recipientem*) daran, dichte die Verbindungsstelle sorgfältig mit Lehm, und destilliere (*extrahe*) die sechs Unzen Branntwein ab, die du zugesetzt hattest.

Damit dies aber sicherer geschieht, setze (*besser*) in ein Wasserbad (*balneum Mariae*). Auf diese Weise destilliert (*ascendet*) nur der (Brannt-)Wein, ohne das Öl. Nach der Entfernung (der 6 Unzen Branntweins) im Wasserbad, bringe den Rückstand (den Kolben mit dem Rückstand) in den Ofen, und zwar so, daß der Kolben zur Hälfte von Sand umgeben ist, setze eine neue, leere Vorlage an und dichte die Verbindungsstelle sorgfältig mit Lehm. Entzünde dann ein leichtes Feuer und destilliere (*extrahe*) alle Flüssigkeit, die im Kolben übrig blieb, bis nichts Flüssiges mehr am Boden des Kolbens sichtbar ist.

Man muß aber dabei immer größte Vorsicht und Sorgfalt anwenden, damit die Hitze so gemäßigt bleibt, daß (*der Inhalt des Kolbens*) nichts bis zum Ausfluß des Helms überschäumt. Wenn das geschieht, ist es nämlich nicht zu vermeiden, daß (*der ganze Inhalt rasch*) in die Vorlage gelangt und das Öl verdirbt. Dieses Überschäumen kommt nämlich leicht vor. Wenn man aber allmählich destilliert hat und die Vorlage mit ihrem flüssigen Inhalt gleich wegnimmt, sieht man, daß die Vorlage zwei Flüssigkeiten (*Schichten*) enthält, nämlich eine wässerige und eine ölige, fette. Man trennt sie gleich voneinander, so daß nichts Wässeriges bei dem Öl zurückbleibt, denn jenes Wasser verdirbt das Öl. Dieses Öl selbst schwimmt meist auf dem Wasser, besonders dann, wenn der zuerst zugegebene Wein (*Alkohol, Branntwein*) auf dem Wasserbad ganz vertrieben (*abdestilliert*) wurde. Man kann übrigens das Öl vom Wasser leicht durch das Gefühl unterscheiden, weil das Öl fettig ist, das Wasser gar nicht. Das (*von der wäßrigen Flüssigkeit*) getrennte Öl bewahrt man dann für den Gebrauch auf.

Cap. Xii. Eigenschaften (*Wirkungen*) des ab-
geschiedenen (*Öles*)

Es hat (*das Öl*) die gleichen Wirkungen wie der Schwefel, aber kräftiger, weil es infolge seiner Flüssigkeit leichter ein- und durchdringt und zu rascher Wirkung kommt. Der Schwefel kann dies nicht, weil er durch seine feste und dichte Struktur daran gehindert wird so stark ein- und durchzudringen. Jenes Öl hat also dieses Vermögen weit mehr wie der Schwefel und ist deshalb bei allen Fäulniserscheinungen im Körper wirksam, und besonders bei der Pest. Es bringt bei Pleuritis und Peripneumonie und bei schwierigem (*hartem*) Husten zähen dicken Schleim heraus und wird ohne Gefahr vom Körper aufgenommen. Es verhindert die Bildung von Nieren- und Blasensteinen und heilt Entzündungen der Blase. Die Dosis ist ein bis zwei, auch drei Tropfen in etwas Wein. Man gibt es auch in (*auf*) Zuckerplätzchen. Man muß es sorgfältig aufbewahren. Man gewinnt nämlich aus einem Pfund scharfen Vitriolöls nur eine bescheidene Menge, und es verflüchtigt sich infolge der Feinheit seiner Teilchen.

In den ersten IX Kapiteln des III. Teiles wird die Destillation der Schwefelsäure aus calciniertem Vitriol beschrieben. Zuerst die Auswahl des Vitriols — am besten ungarischer oder solcher aus Goslar —, das Entwässern und Calcinieren, Beschreibung des Ofens. Destillation des Vitriols, Konzentration der Säure.

Nach der Formel $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 = \text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{SO}_3$.

Das Oleum Vitrioli, das Cordus als Ausgangsmaterial herstellte und benutzte, kann als rauchende Schwefelsäure bezeichnet werden. Der Vorgang ist dabei der, daß sich Schwefeltrioxyd mit Wasser, von dem eine wenn auch geringe Menge vorhanden war, zu Schwefelsäure verbindet:



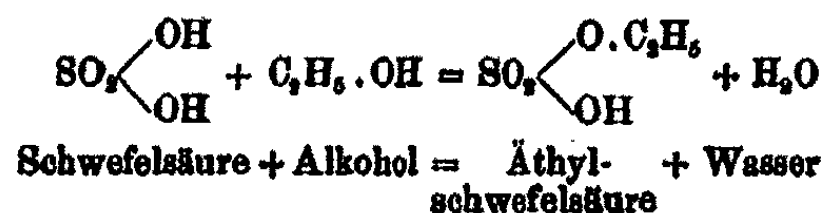
und daß sich weiteres SO_3 in der Schwefelsäure löst, wobei rauchende Schwefelsäure, Vitriolöl, „Nordhäuser Vitriolöl“, „Oleum“ entsteht, das früher bei Goslar dargestellt wurde, das Cordus ja auch erwähnt.

Das zweite Ausgangsmaterial war Alkohol — schärfster Brauntwein —, der in einem Glas mit der rauchenden Schwefelsäure zu gleichen Teilen vermischt wurde. Diese Mischung ließ man einen Monat bis zwei Monate stehen. Was geschah hierbei? Konnte sich während des Mischens und Lagerns schon Äther bilden? Wenn überhaupt, so konnten es nur geringe Mengen sein. Nach der Angabe von Villiers¹⁾ bildet sich auch bei gewöhnlicher Temperatur aus Alkohol und Schwefelsäure Äther, aber nur sehr langsam. Da das Gemisch sehr lange sich selbst überlassen wurde, könnte man immerhin an Ätherbildung denken, sofern nicht der Umstand einen anderen Verlauf der Reaktion eintreten ließ, daß rauchende Schwefelsäure verwendet wurde. Es ist nämlich bekannt, daß beim Mischen von Alkohol und rauchender Schwefelsäure der Diäthylester der Schwefelsäure (Diäthylsulfat) entsteht. Und tatsächlich wird sehr wahrscheinlich diese Verbindung das hauptsächlichste Produkt gewesen sein, das Cordus erhielt. Davon noch später. Sehen wir zunächst den weiteren Verlauf des Vorganges an. Nach dem erwähnten Lagern wird die Flüssigkeit in einem Destillierkolben mit Vorlage destilliert und

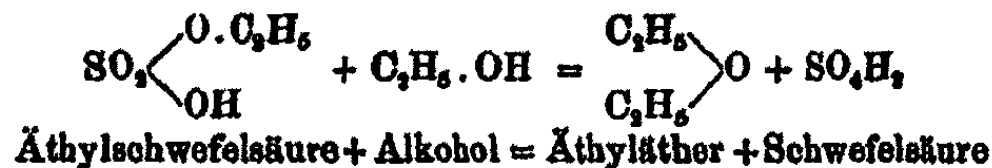
¹⁾ Compt. rend. 136, 1452 (1903).

zwar zunächst bei geringer Wärme, damit zunächst, wie Cordus meint, die zu Anfang zugesetzten 6 Unzen Alkohol abdestilliert werden. In Wirklichkeit wird wenig oder kein Alkohol abdestilliert sein, der in der Hauptsache beim Mischen und Lagern in Reaktion getreten war, derart, daß sich vielleicht etwas Äther und in der Hauptsache wohl Diäthylsulfat bildete, sondern es wird der vielleicht gebildete Äther abdestilliert sein und wohl etwas Wasser, das bei der Entstehung der Schwefelsäureester sich bildete. Daneben vielleicht noch etwas unzersetzter Alkohol.

Zur Erklärung ist daran zu erinnern, daß sich Äther (Diäthyläther) aus Alkohol und Schwefelsäure — wie Williamson 1850 gezeigt hat — durch Umsetzung der, bei der Reaktion immer wieder neugebildeten, Äthylschwefelsäure mit Alkohol bildet.



und



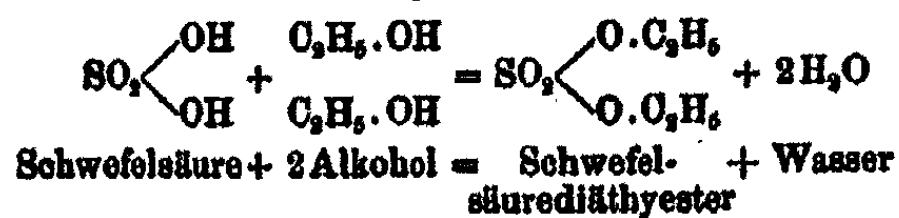
Nun wird nach Cordus im Sandbad, also bei höherer Temperatur destilliert, bis keine Flüssigkeit mehr im Destillierkolben sichtbar ist. In der Vorlage sind dann zwei Schichten, eine wässerige und eine ölige.

Wie verhält es sich mit diesem Produkt?

Wenn in dem Gemisch Alkohol-Schwefelsäure nach dem Mischen und Lagern überhaupt noch Alkohol war, so wird er bei der ersten Destillation im Wasserbad schon übergegangen sein. Bei etwa gebildetem Äther war das — bei seinem niedrigen Siedepunkt -35° — erst recht der Fall, so daß in dem jetzt bei der zweiten Destillation erhaltenen Produkt bestimmt kein Äther und ziemlich sicher kein Alkohol war. Dazu ist noch zu bemerken, daß bei der Apparatur von Cordus — ohne genügende Kühlung bei der Destillation — schon bei dieser Prozedur, d. h. bei den zwei Destillationen, wahrscheinlich die größte Menge von Alkohol und Äther, soweit sie überhaupt vorhanden war, verloren gegangen sein wird.

Das zweite Destillationsprodukt wird also so gut wie sicher keinen Äther enthalten haben. Die wäßrige Schicht bestand in der Hauptsache wohl aus dem Wasser der angewandten Schwefelsäure und aus solchem, das sich bei der Entstehung des Schwefelsäureesters gebildet hatte.

Vgl. die obige Formel für Bildung der Äthylschwefelsäure. Entsprechend die Entstehung des Schwefelsäure-Diäthylesters:



Wie schon oben gesagt wurde, entsteht beim Mischen von Alkohol und rauchender Schwefelsäure dieser, in der letzten Formel gekennzeichnete Schwefelsäurediäthylester oder Diäthylsulfat. Er kann auch, nach Villiers¹⁾, durch möglichst langsame Destillation von einem Volum absolutem Alkohol und 2 Volumen konzentrierter Schwefelsäure im Vakuum dargestellt werden, oder durch Mischen von absolutem Alkohol mit rauchender Schwefelsäure, Extrahieren mit Chloroform und Destillieren im Vakuum. Es ist hier die Notiz vielleicht von Interesse, daß dieses Verfahren von Villiers von der modernen Industrie (Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation) in einem Patent für Darstellung von Schwefelsäure-Methylester verwandt wurde.

Der Schwefelsäure-Diäthylester (Äthylsulfat) ist ein nach Pfefferminz riechendes schweres Öl, das bei + 208° siedet, und zwar unter geringer Zersetzung. Nach anderen Angaben fängt es schon bei 140° an sich langsam zu zersetzen, und zwar in Äthylen, CO₂, SO₂, Kohle und Schwefelsäure.²⁾

Wir sagten oben, daß Äther aus Alkohol und Schwefelsäure, unter Zwischenbildung von Äthylschwefelsäure (s. oben), entsteht. Dies geschieht durch Destillation bei 140°, und man könnte vielleicht fragen, ob Cordus denn nicht bei der zweiten Destillation im Sandbad Äther erhalten hat. Darauf kann geantwortet werden, daß dies unmöglich war, weil in dem Gemisch kein Alkohol mehr war. Er war, wie wir schon

¹⁾ Bulletin de la Société Chimique [2] 34, 86 (1890).

²⁾ Neff, Ann. Chem. 318, 48 (1901).

sagten, beim Mischen und Lagern schon verbraucht worden und, soweit noch etwas übrig geblieben war, bei der ersten Destillation im Wasserbad übergegangen. Es konnte also bei der zweiten Destillation kein Äther erhalten werden, und mir können deshalb weiter sagen — und mit recht großer Bestimmtheit —, daß Cordus überhaupt keinen Äther, oder nur sehr wenig — bei der ersten Destillation — gewonnen hat. Das Produkt der ersten Destillation wird er aber kaum beachtet und vielleicht, da er es ohne weiteres für den ursprünglich angewandten „Branntwein“ hielt, bei einer späteren Prozedur wieder verwandt, d. h. von neuem mit „Vitriolöl“ gemischt haben.

Diese Tatsache ist nicht merkwürdig. Auffallend ist nur die Tatsache, daß Cordus von jeher als Entdecker und Hersteller des Äthers gilt. Er selbst ist unschuldig daran, denn er spricht dauernd nur von einem Öl als Produkt, das fettig und ölig war. Wer kann dies vom Äthyläther sagen! Alle Angaben von Cordus in der hier besprochenen Schrift sind klar und deutlich und gar nicht mißzuverstehen. Auch seine Beschreibung des erhaltenen Öles ist gut und kann auf das Äthylsulfat bezogen werden. Auch seine Angabe, daß der wässerige Teil das Öl verderbe, ist richtig und beruht auf guter Beobachtung, da das Diäthylsulfat (Schwefelsäure-Diäthylester) sich mit Wasser in Äthylschwefelsäure und Alkohol umsetzt. Und diese Äthylschwefelsäure endlich wird durch Wasser in Schwefelsäure und Alkohol zerlegt. Bei gewöhnlicher Temperatur gehen diese Zersetzungen allerdings nur langsam vor sich. Richtig ist auch die Schlußbemerkung von Cordus, daß sich aus einem Pfund Vitriolöls nur eine bescheidene Menge des schließlich gewonnenen Öles bilde. Diese Angabe wird durch moderne Angaben bestätigt, denn nach Villiers (a. a. O.) erhält man aus 200 g Äthylalkohol nur 30 g Diäthylsulfat. Schließlich muß gesagt werden, daß das Endprodukt des Cordus nicht ganz einheitlich gewesen sein wird und kann. Reines Diäthylsulfat wird er nicht erhalten haben. Vielleicht war etwas Äthylschwefelsäure dabei, vielleicht waren auch andere Stoffe in gewisser Menge vorhanden. Alles das war von der Art, Reinheit und Konzentration der Ausgangsmaterialien abhängig, von den Temperaturen und anderen Um-

ständen. Auch die modernen Angaben über ähnliche Operationen und Produkte stimmen nicht immer überein, und gerade über solche Öle, die beim Mischen und Destillieren von Schwefelsäure und Alkohol entstehen, Öle, die man seit langer Zeit öfters als „Weinöle“ bezeichnet hat, finden sich zahlreiche und verschiedene Notizen. Je nach der Arbeitsweise und anderen Umständen erhielt man verschiedene „Weinöle“, die man z. B. als leichte und schwere unterschied und auch heute noch nicht bis ins Letzte genau kennt.

Wie sehr die Art der Arbeitsweise hier von Einfluß ist, haben z. B. die Untersuchungen von E. C. Hartwig über das Weinöl gezeigt.¹⁾ Dieser Forscher untersuchte besonders die öligen Rückstände von der Ätherfabrikation und erhielt aus diesen Weinölen (aus dem Großbetrieb) ganz andere und schwefelfreie Produkte, z. B. Äther, Ketone und Kohlenwasserstoffe. Bei Hartwig findet sich auch ein Rückblick auf die ältere Literatur, ebenso bei P. Claesson, Über die neutralen und sauren Sulfate des Methyl- und Äthylalkohols.²⁾

Aus diesen Ausführungen, mit Berücksichtigung chemischer Tatsachen und Überlegungen, dürfte mit Bestimmtheit hervorgehen, daß Valerius Cordus keinen Äthyläther gewonnen hat, es sei denn eine geringe Menge als unbeachtetes Nebenprodukt!

Aber auch die Bemerkungen von Cordus über sein „Öl“ und seine Anwendung zeigen, daß es wirklich eine ziemlich dicke, etwas ölige Flüssigkeit war und ganz bestimmt kein Äthyläther.

Auch die Schlußbemerkung über die Feinheit der Teilchen ändert nichts daran. Auch von dem öligen Produkt, das besonders Äthylsulfat und vielleicht auch einige andere Stoffe, wie etwa Kohlenwasserstoffe, enthalten haben wird, können Teile — auch bei gewöhnlicher Temperatur — sich verflüchtigt haben.

Wenn also Valerius Cordus auch etwas Äther als Nebenprodukt erhalten haben kann, so hat er diesen Stoff, soweit die hier bearbeitete Schrift in Frage kommt, doch sicher

¹⁾ Dies. Journ. [2] 23, 449ff. (1881).

²⁾ Dies. Journ. [2] 19, 231ff. (1879).

nicht besonders beachtet, untersucht und verwendet. Wahrscheinlich hat Cordus nicht einmal die Existenz dieses so sehr flüchtigen Stoffes bemerkt.

Über moderne ganz ähnliche Herstellung von „Oleum Vini“ (schwerem Weinöl) vgl. Hagers Handbuch der pharmazeutischen Praxis I, S. 828.

Und nun die Frage: Hohenheim und der Äther oder: Cordus und Hohenheim.

Wenn Sudhoff aus verschiedenen Gründen die Abhängigkeit Hohenheims von Val. Cordus oder dessen Oheim Ralla in der Ätherangelegenheit für ausgeschlossen hält, so sehe ich auch auf Grund chemisch-sachlicher Beurteilung und daran anknüpfender Betrachtung und Überlegung — abgesehen von jenen Gründen — keinerlei Notwendigkeit oder besondere Wahrscheinlichkeit einer solchen Abhängigkeit oder Beeinflussung Hohenheims durch Cordus oder Ralla.

Ganz sicher steht fest, daß Hohenheim an den von Sudhoff a. a. O. (Tschirch-Festschrift) genannten Stellen — Huser VII, S. 172 und 190 — von der narkotischen Wirkung von Präparaten aus dem Vitriol spricht. In der Weise, daß S. 172 von der „Säße des Sulphurs“ gesprochen wird, die somnifere Wirkung habe, ohne Angabe, wie dieses Präparat gewonnen wird, während auf S. 190 gesagt wird, daß spiritus vini im Vitriol „imbibiert, nachfolgent destilliert“ wird. Das Produkt hat beruhigende Wirkung.

Wenn nun auch die Annahme nahe liegt, daß Paracelsus Äthyläther dargestellt und angewandt hat, so habe ich doch einige Bedenken, von denen der niedrige Siedepunkt des Äthers und die Frage, ob die Ätherdämpfe tatsächlich zur Kondensation kamen, mir besonders wichtig erscheint. Auf der anderen Seite scheint mir allerdings die kleine Stelle „imbibiert, nachfolgent destilliert“ anzudeuten, daß das Alkohol-Schwefelsäuregemisch nicht wie bei Cordus längere Zeit stehen gelassen, sondern gleich destilliert wurde, wobei sich tatsächlich — im Gegensatz zu der Vorschrift bei Cordus — Äther bildete, vorausgesetzt, daß genügend Alkohol angewandt wurde.

Immerhin wäre vielleicht zu prüfen, ob auch andere Destillationsprodukte aus dem Schwefelsäure-Alkoholgemisch narkotische Wirkung haben könnten. Um das zu entscheiden, müßten solche Produkte, z. B. die auf verschiedene Weise hergestellten „Weinöle“ mit ihren Estern, Kohlenwasserstoffen u. dergl. auf narkotische Wirkung untersucht werden. Bei der Äthylschwefelsäure würde allerdings wohl ihre schädliche Wirkung in Erscheinung treten. Jedenfalls waren Produkte mit einem Siedepunkt über 100° leichter zu gewinnen und zu untersuchen — auch beim Tierversuch — wie der überaus flüchtige Äthyläther.

Wenn aber Hohenheim im Gegensatz zu Cordus Äthyläther tatsächlich gewonnen und angewandt hat, so macht das seiner Geschicklichkeit alle Ehre. Wenn Hohenheim an anderen Stellen, z. B. „De Caducis“, Huser IV, S. 362 f., die Volatilitas Vitrioli rühmt und ihre Heilkraft, so könnte man nach dem Gesagten zunächst an Äther denken, so, wenn er sagt: „Nun das ich euch den Vitriolum anzeig/ist dz ihr sein Volatile auff das höchst treibent und einfassent/unnd zum dritten mal wol abreiniget mit großem fewr/ gradiert je lenger je stercker/so kompt das Oleum in die volatilitet: Das ist das volatile, das ihr nit sollen undergehen lassen: in dem ist die krafft zu heilen caducum.“

In Wirklichkeit aber wird es sich dabei wohl um die Destillation von SO_3 aus rauchender Schwefelsäure (Vitriolöl) handeln, das in Form von weißen Krystallen erhalten werden kann und dem Sal Volatile olei Vitrioli der Alchemisten und älteren Chemiker entspricht. Vgl. z. B. „Basilus Valentinus“ und später u. a. Lemery und Joh. Christian Bernhardt, Chymische Versuche und Erfahrungen, Leipzig 1755. Dies wird durch andere Stellen bei Paracelsus bestätigt, z. B. De Morbis Amentium, Huser IV, S. 71 f., wo von der Destillation des Vitriols, also Herstellung des „Vitriolöls“ die Rede ist. Paracelsus gewinnt aus diesem Produkt durch Destillation auf dem Wasserbad ein „Phlegma“, das SO_3 sein muß und das zurückbleibende Oleum, Arcanum Vitrioli, das demnach konzentrierte Schwefelsäure ist. Wenn nach den Angaben an genannter Stelle und in anderen Schriften Hohenheims, z. B. „De membris contractis“, Huser IV, S. 110, einige Tropfen

mit Wein oder aqua vitae — Alkohol“ als Heilmittel gerühmt wird, so entsprach das dem späteren „Hallerschen Sauer“ „Mixtura Sulfurica acida“ — Mischungen, die Äthylschwefelsäure und unter Umständen etwas Diäthylsulfat enthielten und in der Wirkung nicht unbedenklich gewesen sein werden. Gleicher Art war auch die Essence de Rabel — aqua vel essentia Rabel —, die nach Lemery, Pharmacopée Universelle 1717 „un melange à huile de Vitriol avec le double de son poids d'esprit de vin“ ist. Vgl. auch Hagers Handbuch d. pharmazeut. Praxis I, S. 239. Hier dürften Paracelsische Angaben nachwirken.

Die Geschichte des Äthers oder besser des sogenannten Äthers bis in das erste Drittel des 18. Jahrhunderts ist ausführlich von Johann Heinrich Pott in seinen Exercitationes Chymicae, Berlin 1738, behandelt worden, und zwar in seiner Schrift „De Acido Vitrioli Vinoso“. Was Pott hier zusammenträgt, von Lullus, Hollandus, Basilius Valentinus, die er erwähnt, über Valerius Cordus, und Paracelsus bis Crollius, Boyle, Fr. Hoffmann, Stahl und Frobenius, um nur einige wenige Namen zu nennen, ist zum Teil die Geschichte des Äthers, zum größeren Teil aber wohl die der Äthylschwefelsäure, des Diäthylesters und sonstiger Verbindungen, die in den „Weinölen“ je nach den Umständen enthalten sein mögen. Was die Zeit vor Val. Cordus und Paracelsus betrifft, so dürfte Pott Recht haben, wenn er mit Bezug auf die Genannten a. a. O. pag. 161 glaubt, daß diese Männer „hanc mixtionem (spiritum Vini Vitriolatum) . . . jam ab antiquioribus Chymicis . . . acceperunt, ut . . . tempus nativitatis ejus determinare non queamus“.

Die Zeit nach Paracelsus und Val. Cordus hat auf diesem besonderen Gebiete bis etwa nach 1700 nicht viel von Bedeutung gebracht und es würde sich nicht lohnen zu untersuchen, ob die Autoren jener Zeit, soweit sie überhaupt selbst Versuche gemacht haben, Diäthyläther gewonnen und beobachtet haben, „Weinöle“ oder auch beides, z. B. auch Gemenge. Einigermassen reinen Äther wird man wohl selten erhalten haben und auch den eigentlichen Wert auf das „Öl“ (die „Weinöle“) gelegt haben, schon in der Erinnerung an alchemistisch und medizinisch wichtige „Öle“ aus Pflanzen und

anderen Stoffen. Eine besondere Rolle spielte dabei auch das „Öl des Schwefels“ — das von jeher, z. B. auch bei „Geber“, genannt wird.

Die Autoren des 17. Jahrhunderts begnügen sich oft damit, ihre Vorgänger und sich selbst gegenseitig zu zitieren und z. B. nach Hohenheims geheimnisvollen Epilepsiemitteln zu forschen. Es mag genügen, Quercetanus (Du Chesne) zu nennen, der als Anhänger Hohenheims ihn in seinen Abhandlungen über die fallende Sucht oft nennt, besonders seine Angaben, die mit „Vitriol“ zusammenhängen. Dann Crollius mit seiner *Basilica Chymica* und schließlich Libavius, der ausführlich über Vitriol und ähnliches schreibt — vor allem in den *Syntagma Alchymiae Arcanorum* — und Croll und andere zitiert (z. B. pag. 417ff., 424f., 428 (De spiritibus ardentibus etc.), 481f. (De spirita vitrioli). Besonders nenne ich hier das Buch des P. M. Caneparius, das 1660 in London erschien, und in seinem 6. ausführlichen Teile das *Oleum Vitrioli* und seine „quinta essentia“ behandelt. Potts erwähnte Abhandlung hat Baumé in seiner schönen „Dissertation Sur L'Aether...“, Paris 1757, und zwar im ersten, historischen Teil benutzt und dies auch besonders erwähnt.

27 Jahre vorher hatte August Sigmund Frobenius in den *Philosophical Transactions* Mitteilungen über einen *Spiritus Aethereus* veröffentlicht, die wohl die neuere Geschichte des Äthers einleiten. H. Köpp hat in seiner Geschichte der Chemie gerade diese Dinge und alles Neuere über den Äther ausführlich behandelt und es sollen hier zum Schlusse nur noch die Forscher genannt werden, welche die Natur und Entstehung des Äthers aufgeklärt haben. Vor allem Valentin Rose der Jüngere, der 1800 bewies, daß der Äther weder Schwefel, noch eine Säure enthält, Fourcroy und Vauquelin mit ihren wichtigen Arbeiten und besonders Williamson, der 1850 die Ätherbildung aus Alkohol und Schwefelsäure durch Entstehung und Zersetzung von Äthylschwefelsäure zeigte. Die berausende Wirkung des Äthers war wohl schon länger bekannt, als der Chemiker Jackson 1842 ihn in Boston für die Zwecke der Narkose empfahl. Vier Jahre später konnten Morton und Warren die erste Operation in Äthernarkose ausführen.

Was nun die Herkunft der Schwefelsäure-Alkohol-Ver-

mischung und Destillierung betrifft, so kann sie sehr alt sein, da für alchemistische und medizinische Zwecke — etwa Herstellung eines „aqua vitae“ — solche Manipulationen durchaus nahe lagen.

Man hat schon früher gelegentlich auf eine Stelle in der *Epistola Accurtationis missa olim... Roberto Anglorum Regi...* hingewiesen, wo von Vitriol und Weingeist u. a. die Rede ist. Der Herausgeber meiner Ausgabe (Basel, bei Waldkirch 1600) scheint nicht gut orientiert gewesen zu sein, oder wenig zuverlässig, wenn er in der Überschrift jenen Brief an den König im Jahre 1412 schreiben läßt. Damals war der echte Ramon Lull etwa 100 Jahre tot, und Robert III., König von Schottland, der gemeint sein könnte, ebenfalls seit sechs Jahren nicht mehr am Leben. Die Herkunft jener — übrigens nicht ganz klaren Stelle, und ebenso den Inhalt der Stelle selbst will ich noch untersuchen, wobei allerdings das ganze Problem „Raymundus Lullus“ nicht übersehen werden könnte.

Literatur

Über Äthylschwefelsäure

- Dabit, Crolls Annalen I, S. 394 (1802).
Sertürner (der Entdecker des Morphiums), Gilberts Ann. d. Phys. 60, 53; 64, 67 (1818—1820).
Heeren, Ann. d. Phys. 7, 193.
Hennel, Ann. d. Phys. 9, 12; 14, 278.
Serullas, Ann. d. Phys. 15, 20.
Liebig, Wöhler, Ann. d. Phys. 22, 487.
Liebig, Ann. Chem. 9, 17 u. 32; 13, 82 u. 88.
Dumas, Boullay, Ann. d. Phys. 12, 99.

Über Schwefelsäure-Diäthylester

- Villiers, Bull. soc. chim. [2] 34, 86.
Lundvall, Ber. 13, 1699 (1880).
Neff, Ann. Chem. 318, 48.
Erlenmeyer sen., Ann. Chem. 162, 380.
Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation, Chem. Zentralbl. 1900, II, 614 (Patent).
P. Olausson, dies. Journ. [2] 19, 231 (1879).

Über das „Weinöl“

- E. C. Hartwig, dies. Journ. [2] 23, 449 (1887), mit Literaturangaben.

88 E. Darmstaedter: Zur Geschichte des Äthers

Älteres über Weinöl und Äther

- Pott, Joh. Heintz., *Exercitationes Chymicae* . . . , Berolini 1789.
Baumé, *Dissertation Sur L'Aether*, Paris 1757.
Fourcroy und Vauquelin, *Ann. Chim.* XXIII, 203 (1797).
Valentin Rose, *Scherers Allgem. Journ. d. Chemie* 4, 258 (1800),
„Beweis, daß der durch Schwefelsäure bereitete Äther keine Schwefel-
säure enthält“.

Weitere Arbeiten über den Äther

- Saussure, Gilberts *Ann. d. Phys.* 29, 182 (1808); *Ann. chim. phys.* [I] 89, 278.
Gay-Lussac, *Ann. chim. phys.* [II] 36, 294.
A. Kekulé, *Lehrbuch der organischen Chemie mit Zusammenfassung älterer Ansichten*.
Williamson, *Über die Ätherbildung*, *Ann. Chem.* 77, 87; 81, 78.

Die neuere Literatur

Über die technische Darstellung des Äthers vgl. Ullmann, *Enzyklopädie der techn. Chemie*, Berlin-Wien 1914.

Ferner: K. Sudhoff, *Kurzes Handbuch der Geschichte der Medizin* (Pagel), Berlin 1922, unter „Narkose“ S. 418, und Karl Binz, „Der Äther gegen den Schmerz, ein 50jähriges Jubiläum“, Stuttgart 1896.

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der
Universität Heidelberg

192. Die Reaktionen der starren Azide
[Zusammenfassende Abhandlung¹⁾]

Von

Alfred Bertho

(Eingegangen am 28. Juli 1928)

Unter den wenigen Stickstoffsystemen nimmt die Stickstoffwasserstoffsäure eine durchaus eigenartige Stellung ein. Durch eine große negative Bildungswärme von etwa -62 Cal ausgezeichnet, besitzt sie die für explosive Körper zwar nicht notwendige, aber günstige Eigenschaft der endothermen Bildung. Damit ergibt sich für einen glatten Zerfall des Stickstoffwasserstoffs im Sinne der Gleichung $2\text{N}_3\text{H} = 3\text{N}_2 + \text{H}_2$ als Explosionswärme der ansehnliche Betrag von 124 Cal.

Explosivität, die Eigenschaft durch einen geeigneten Initialimpuls infolge von Sensibilität in exothermer Reaktion spontan zu zerfallen, ist naturgemäß auch allen Abkömmlingen des Stickstoffwasserstoffs in mehr oder minder hohem Maße eigen, so daß damit für alle Azidokörper nach der physikalisch-chemischen Seite hin ein allgemeines Charakteristikum gegeben ist.

Die organischen Azidoverbindungen von der allgemeinen Formel RN_3 sind nach ihrem rein chemischen Verhalten grundsätzlich in zwei große Gruppen einzuteilen:

¹⁾ Es entspricht einem von Th. Curtius† geäußerten Wunsch, eine zusammenfassende Darstellung der in der Hauptsache während des Krieges und in der Nachkriegszeit im Heidelberger Institut ausgeführten Arbeiten über „starre Azide“ zu geben. Der Inhalt des Referats deckt sich mit einem großen Teil seines am 6. März 1926 vor der Deutschen Chemischen Gesellschaft in Berlin gehaltenen Abschiedsvortrags: „Die Reaktionen der starren und halbstarren Säureazide“. Dieser Vortrag erschien nicht im Druck.

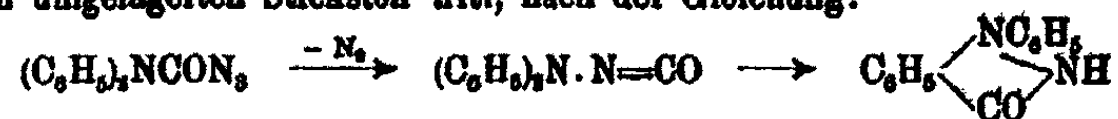
Der Verfasser.

Die erste weniger differenzierte Gruppe umfaßt nur Säureazide, und zwar alle Carbonazide, $RCON_3$, deren Carbonazidogruppe, wie es ja in weitaus den meisten Fällen Tatsache ist, direkt am Kohlenstoff sitzt. Diese Carbonazide sind, wie allgemein bekannt, der Curtiusschen Umlagerung zugänglich.

Die zweite Gruppe, im Gegensatz zur ersten, die nicht umlagerungsfähigen sog. starren Azide umfassend, weist in ihren einzelnen Vertretern viel größere Mannigfaltigkeit auf.

Ein starres Azid, RN_3 , ist dadurch gekennzeichnet, daß es unter Abgabe von einem Molekül Stickstoff einen nicht umlagerungsfähigen sog. starren, allgemeine Reaktionen zeigenden, valenztheoretisch ungesättigten zweiwertigen Rest $RN<$ zu bilden vermag. Zu den starren Aziden im weitesten Sinne des Wortes gehören alle Alkyl- und Arylazidokörper, die Sulfonazide und diejenigen Carbonazide, deren CON_3 -Gruppe nicht mit Kohlenstoff, sondern mit Stickstoff oder Sauerstoff direkt in Verbindung steht und die, von wenigen Ausnahmen abgesehen, einer Curtiusschen Umlagerung nicht zugänglich sind.¹⁾

¹⁾ Nur wenige Fälle sind bisher bekannt geworden, in denen die Gruppierung $>NCON<$ unter Umlagerung zu einer einfachen Stickstoffbindung führt. Die Synthese des Hydrazins und von substituierten Hydrazinen von Scheestakow wendet die Hoffmannsche Reaktion auf Harnstoff und dessen Derivate an. D.R.P. 164755, Z. f. angew. Chem. 1903, 1061; Chem.-Ztg. 1905, I, 1227. Außerdem konnte Darapsky, dies. Journ. [2] 76, 444 (1907) in analoger Weise zeigen, daß Azodicarbonamid, $NH_2CON=NOONH_2$, mit Hypochlorit die Umlagerung eingeht und wohl über das intermediär entstandene Triazen $NH_2.OO.N=N.NH_2$ zu Carbinaminazid oxydiert wird, das endlich zu Stickwasserstoff, Kohlensäure und Ammoniak verseift wird. Neuerdings konnte R. Stollé, Ber. 57, 1068 (1924); dies. Journ. [2] 116, 192 (1927); 117, 185 (1927) zeigen, daß Diaryl- und Alkyl-aryl-carbaminsäureazide, $R_1R_2NCON_3$, sich unter Stickstoffabspaltung zu Indazolkörpern umlagern, wobei also Stickstoff an umgelagerten Stickstoff tritt, nach der Gleichung:



Phenylcarbinaminazid, $C_6H_5HNCON_3$, und Carbinaminazid, H_2NCON_3 , geben nach Th. Curtius und seinen Mitarbeitern keine ähnliche Umlagerung. Dies. Journ. [2] 52, 454 (1895); 53, 518 (1896); 58, 205 (1898); Th. Curtius u. F. Schmidt, dies. Journ. [2] 105, 177, 187 (1928). Auch Carbonylazid, N_3CON_3 , verhält sich in diesem Sinne; Th. Curtius u. A. Bertho, Ber. 59, 565 (1926); ebenso nach R. Stollé, dies. Journ. [2] 119, 275 (1928), das Azid $C_6H_5N(CON_3).N:CHO_2H$. S. auch S. 108 Anm. 3 d. Abhdlg.

Es ist naheliegend, daß innerhalb einer so großen Gruppe Unterschiede bestehen müssen, die in der mehr oder weniger großen Starrheit des Azidrestes und seiner Neigung zu gänzlichem Zerfall begründet liegen.

Das aromatische Sulfonazid stellt den Prototyp des starren Azids dar. Von ihm ausgehend haben Th. Curtius und seine Mitarbeiter die Reaktionen der starren Azide studiert, wobei verschiedentlich die von O. Dimroth bei Alkyl- und Arylazidverbindungen bereits aufgefundenen speziellen Reaktionsweisen von Azidokörpern von einheitlichen Gesichtspunkten ausgehend auf ein systematisch geordnetes Material übertragen wurden. Die Alkylazidokörper zeigen, sofern sie eine Atomgruppierung $\text{C}=\text{C}-\text{N}<$ besitzen, wie etwa das

||

Benzylazid, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{N}_3$ (vgl. S. 102), und das Triphenylmethylazid, $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CN}_3$ ¹⁾, das sich unter Stickstoffabspaltung zu Benzophenonanil umlagern kann, mannigfache Übergänge zum Verhalten der umlagerungsfähigen Carbonazide. Hier kann eine der Curtiusschen analoge Umlagerung eintreten. Im allgemeinen ist aber bei Alkylazidverbindungen und bei Arylaziden natürlich stets eine solche Möglichkeit nicht gegeben. Wie erwähnt existieren auch Fälle, wo die an Stickstoff gebundene Carbonazidogruppe Umlagerung aufweist (vgl. Anm. S. 90). R. Stollé konnte wiederholt feststellen, daß Diaryl- und Alkyl-aryl-carbaminazide unter Stickstoffabspaltung in Indazolderivate übergehen, während Phenylcarbaminazid, Carbaminazid u. a. niemals Umlagerung im Molekül unter Entstehung einer Stickstoff-Stickstoffbindung zeigten.

Unter halbstarren Aziden versteht man nach dem Gesagten sinngemäß diejenigen unter den starren Aziden, die bei dieser oder jener Reaktion unter Aufgabe der ursprünglichen Atomanordnung im Azidmolekül oder infolge völligen oder teilweisen Zerfalls eine von den typisch starren Aziden abweichende Reaktionsweise zeigen.

Der Übersicht halber seien die von Th. Curtius und Mitarbeitern untersuchten starren und halbstarren Azide aufgeführt.

¹⁾ H. Wieland, Ber. 42, 3020 (1909) und 46, 2153 (1913).

1. Starre und halbstarre Säure- azide	Carbaminazid, H_2NCON_3 Phenylcarbaminazid, $\text{C}_6\text{H}_5\text{HNCON}_3$ Hydrazodicarbonazid, $\text{N}_2\text{CONHNHCON}_3$ Carbonylazid, N_2CON_3
Benzolsulfonazid, $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{N}_3$ p-Toluolsulfonazid, $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{N}_3$ p-Chlorbenzolsulfonazid, $\text{ClC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{N}_3$ p-Aminobenzolsulfonazid, $\text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{N}_3$ α -Naphthalinsulfonazid, $\alpha\text{-C}_{10}\text{H}_7\text{SO}_2\text{N}_3$ β -Naphthalinsulfonazid, $\beta\text{-C}_{10}\text{H}_7\text{SO}_2\text{N}_3$ α, β' -Naphthalindisulfonazid, $\alpha, \beta'\text{-C}_{10}\text{H}_6(\text{SO}_2\text{N}_3)_2$ Benzylsulfonazid, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{SO}_2\text{N}_3$ Sulfurylazid, $\text{N}_2\text{SO}_2\text{N}_3$	2. Azidokörper Phenylazid, $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_3$ Benzylazid, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{N}_3$ Stickstoffwasserstoff, HN_3 Azidoameisensäureester, N_3COOR Azidoessigsäureester, $\text{N}_3\text{CH}_2\text{COOR}$ α -Azidopropionsäureester, $\text{CH}_3\text{CHN}_3\text{COOR}$ β -Azidopropionsäureester, $\text{N}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOR}$

Die erwähnten vier Carbonazide und ebenso Azidoameisensäureester zeigen keine Curtiussche Umlagerung. Die Neigung des Stickstoffs, aus einer Umlagerung heraus sich mit seinesgleichen oder mit Sauerstoff zu verbinden, ist erfahrungsgemäß eine sehr geringe. Das Azid der Ameisensäure, HCON_3 , ist unbekannt.

Organische Reaktionsmedien, worin, bei deren Beteiligung an der Reaktion, allgemein mit starren Aziden Reaktionen eingeleitet werden konnten, waren einerseits aromatische Kohlenwasserstoffe, aromatische Aminbasen und Pyridine, andererseits, wie in verschiedener Hinsicht schon seit längerer Zeit bekannt, aliphatische Körper mit doppelter oder dreifacher Kohlenstoffbindung und solche mit reaktionsfähigen Methylen- und Methingruppen, d. h. mit der Fähigkeit der Enolisierung.

Die Einwirkung der starren Azide auf Azoverbindungen ergab weiterhin interessante Beiträge zu ihrem allgemeinen Verhalten.

Die Zersetzung verschiedener starrer Azide bei Gegenwart von Säuren, Alkalien und Wasser stellt ein weiteres, von Th. Curtius teilweise nicht erst in letzter Zeit bearbeitetes Teilgebiet der Untersuchungen dar, die aus naheliegenden Gründen nur auf speziell geeignetes Material ausgedehnt wurden. Ihrem Wesen nach gehören die von K. F. Schmidt aufgefundenen Reaktionen des Iminrestes hierher, die von hervorragender Bedeutung geworden sind. Diese Prozesse stehen in einem gewissen Gegensatz zu den in organischen Medien rein

thermisch ohne anderweitige Zusätze eingeleiteten Reaktionen. Sie stellen fast durchwegs Spezialfälle dar und sollen daher, sofern es sich als nützlich erweist, im Rahmen der Schilderung eben jener verallgemeinerungsfähigen Reaktionen abgehandelt werden.

Zahlreiche andere längst bekannte Reaktionsweisen der Azide mit anderen ungesättigten Systemen, mit Phosphinen, mit Grignardreagens usw. fallen nicht in den Rahmen des Referats.¹⁾

Das Molekül des starren Azids zeigt, sofern es echte „Starre-Azid-Reaktionen“ eingeht, ein doppeltes Verhalten. Entweder betätigt sich sein unter N_3 -Entwicklung entstandener starrer Rest $RN<$, oder die unveränderte Azidogruppe $(R).N_3$ äußert gegenüber kondensationsfähigen Systemen oder reaktionsfähigen Körpern ihre Fähigkeit zu Ringbildungen und anderweitigen Veränderungen.

Im ersteren Falle wird die Bezeichnung „Azidrest“ den Erscheinungen und Ergebnissen der Reaktion am ehesten gerecht. Es ist hierbei praktisch ohne Bedeutung, ob der Rest mit einwertigem Stickstoff als solcher für kurze Zeit frei existiert, was, wie sich zeigen wird, durchaus diskutabel ist, oder, für welche Annahme ebenfalls berechtigte Gründe vorliegen, nur innerhalb des Molekülbereiches etwa einer primär entstehenden Anlagerungsverbindung gedacht werden darf. Der Verfasser ist der Ansicht, daß beide Fälle tatsächlich vorkommen.

Die für Azidzersetzen typischen intensiven Färbungen sind für das Auftreten von freien Radikalen charakteristisch. Eine zwanglose Erklärung, die die Reaktionen des auf anderen Wegen erzeugten Radikals Phenylstickstoff, $C_6H_5N<$ (vgl. S. 104), von anderer Seite gefunden haben, in Fällen, wo eine andere Annahme als diejenige eines freien Radikals nach Entstehung und Wirkungsweise kompliziert erscheinen muß, und die Tatsache, daß der Rest des Diazobenzolimids,

¹⁾ H. Staudinger, *Helv.* 5, 87, 108 (1922), hat die Reaktionen der Azene, worunter er die aliphatischen Diazoverbindungen und die Azide versteht, einem kritischen Vergleich mit den Reaktionen der Ketene unterworfen. Dortselbst Literaturzusammenstellung. S. auch A. Bertho, Über die Einwirkung von Grignard-Reagens auf Carbonazidokörper, *dis. Journ.* [2] 116, 101 (1927).

$\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_3<$, der sich durch nichts von anderen starren Azidresten unterscheidet, sich in seiner Wirkungsweise im Vergleich zum Radikal Phenylstickstoff gleichartig verhält, führen zu dem Schlusse, daß in beiden Fällen prinzipiell identische Vorgänge vorliegen. Die restlose Verneinung der Bildung und Existenz von freien Radikalen aus starren Aziden würde notwendigerweise auch die angeführte Interpretation beim Phenylstickstoff zum Fallen bringen.

Es muß betont werden, daß in dieser Hinsicht bei den starren Aziden jede einschlägige Untersuchung fehlt und daß andererseits eine Reihe von Azidrest-Reaktionen zwangloser über die Annahme einer Anlagerungsverbindung, die aus dem unversehrten Azidmolekül und dem Molekül des Reaktionsteilnehmers entstanden wäre, erklärt werden kann. Dies gilt insbesondere für die auf S. 107 u. ff. beschriebene Bildung des Äthylenrings, die zweifellos über das Triazolin führt.

Möglicherweise bergen diese eben dargelegten Verhältnisse den Schlüssel für eine Erklärung, warum der Azidrest in ganz unkontrollierbarer Weise bald eine Anlagerung analog der des Triphenylmethyle an p-Xylol¹⁾ zeigt (S. 95 ff.), bald die Bildung des Äthyleniminrings bevorzugt (S. 97 ff.). Möglicherweise handelt es sich in jenem Fall um die Wirkung des freien Radikals, während in diesem Fall eben zunächst die diskutierte Anlagerungsverbindung entsteht.

A. Verhalten starrer Azide gegen aromatische Kohlenwasserstoffe, aromatische Aminbasen und Pyridine

Am besten konnte das Verhalten der Sulfonazide²⁾ in diesen Medien studiert werden, weil diese den reinsten Typ der starren Azide darstellen und weil, wie es bei den halbstarren Aziden, Carbinazid, Carbonylazid, Sulfurylazid, Benzylazid u. a. oft überwiegend, wenn nicht ausschließlich der Fall ist, spezielle Zerfallsreaktionen, die das Ergebnis der Reaktion komplizieren, nicht auftreten.³⁾

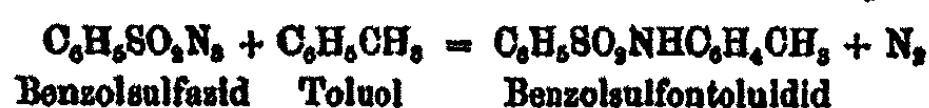
¹⁾ H. Wieland u. Carl Müller, Ann. Chem. 401, 238 (1918).

²⁾ Th. Curtius u. F. Lorenzen, Hydrazide und Azide aromatischer Sulfonsäuren, dies. Journ. [2] 58, 160 (1898); Ernst Schrader, Über Hydrazide und Azide von Sulfocarbonsäuren, dies. Journ. [2] 95, 312, 392 (1917); 96, 180 (1918).

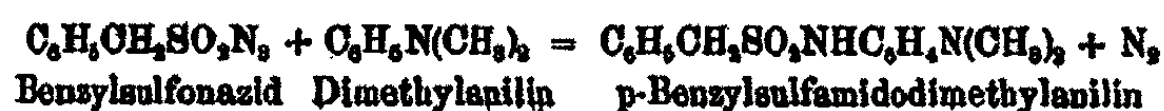
³⁾ Am 11. 5. 1918 hielt Th. Curtius vor der Deutschen Chemischen Gesellschaft in Berlin einen zusammenfassenden Vortrag über „Starre

Drei Vorgänge sind hier wesentlich. Alle drei sind dadurch gekennzeichnet, daß der bei genügend hoher Temperatur durch Abspaltung eines Moleküls Stickstoff entstandene Rest $RN<$ in Reaktion tritt.

1. Bei normalen Verhältnissen, d. h. beim Verkochen des Azids im Medium unter normalem Druck, tritt meistens, jedoch immer in größerem oder kleinerem Maße von der nachfolgenden unter 2. beschriebenen Reaktion begleitet, eine Verknüpfung des Azidrestes mit dem Kohlenwasserstoff, der Aminbase oder der Pyridinbase ein. Von maßgeblichem Einfluß für den Eintritt der Reaktion ist erfahrungsgemäß Größe und Art des Azidrestes. Es entsteht jeweils eine substituierte Aminoverbindung, die durch ihre Beständigkeit gegen Alkalien ausgezeichnet ist. So entdeckten Th. Curtius und J. Rissom¹⁾ zuerst, daß aus Benzolsulfonazid und Toluol o- und p-Benzolsulfontoluidid entsteht, nach der Gleichung:



p-Methylbenzolsulfonazid²⁾ verhält sich analog, ebenso Benzylsulfonazid³⁾, das zur Einwirkung auf p-Xylol und Naphthalin gebracht wurde. Wie schon Th. Curtius beim Rest des Benzolsulfonazids beobachtet hatte⁴⁾, gelingt auch eine Verknüpfung des Benzylsulfonazidrestes mit Dimethylanilin, wobei im wesentlichen ein p-Substitutionsprodukt entsteht, nach der Gleichung:



Säureazide“, der nicht im Druck erschien. Außerdem: Th. Curtius, Über halbstarre und starre Säureazide, Z. f. angew. Chem. 27, III, 28 (1914). Weitere Literaturangaben s. u.

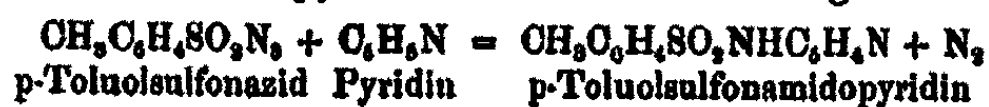
¹⁾ Th. Curtius, Über Sulfonazide, Z. f. angew. Chem. 26, 184 (1913); Chem.-Ztg. 1913, 214.

²⁾ G. Kraemer, Über p-Toluolsulfazid und sein Verhalten gegen Kohlenwasserstoffe und Aminbasen, Inaug.-Diss. Heidelberg 1916. Bei Klobe & Silber.

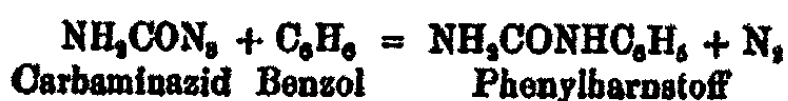
³⁾ Friedrich Wilh. Haas, Das Hydrazid und Azid der Benzylsulfonsäure. Inaug.-Diss. Heidelberg 1915. Bei Klobe & Silber. Dies. Journ. [2] 102, 85 (1921).

⁴⁾ Privatmitteilung von Herrn Geh.-Rat Curtius.

Th. Curtius und G. Kraemer¹⁾ konnten auch, um einen neuen charakteristischen Fall anzuführen, erstmals zeigen, daß Pyridin in ähnlicher Weise reagiert; so gab p-Toluolsulfonazid mit Pyridin wahrscheinlich ein Gemisch zweier p-Toluolsulfonamidopyridine nach der Gleichung:



β -Naphthalinsulfonazid²⁾, p-Chlorbenzolsulfonazid³⁾, p-Aminobenzolsulfonazid und dessen Acetylverbindung⁴⁾ verhalten sich analog den erwähnten Sulfaziden. Carbaminsäureazid reagiert gegenüber Kohlenwasserstoffen in untergeordnetem Maße in gleicher Weise und liefert mit Benzol Phenylharnstoff, der sich jedoch unter den angewandten Bedingungen zu symmetrischem Diphenylharnstoff umsetzte und als solcher gefunden wurde.⁵⁾



Auch der durch rein thermischen Zerfall der Stickstoffwasserstoffsäure bzw. des Stickstoffammoniums erzeugte Iminrest $>\text{NH}$ besitzt, wie der Verfasser eingehend zeigen konnte, die Fähigkeit, den Benzolring anzugreifen.⁶⁾ Ebenso verhält sich der Rest des Carbonylazids $>\text{NCON}<$.⁷⁾ Beide Male, im letzteren Fall mit nachfolgender Hydrolyse, entstehen die entsprechenden Aminbasen. Daß außerdem K. F. Schmidt⁸⁾ den

¹⁾ Vgl. Anm. 2 S. 95.

²⁾ Hans Bottler, Über α -Naphthalinsulfonhydrazid und über das Verhalten des β -Naphthalinsulfonazids gegen Kohlenwasserstoffe und Aminbasen. Inaug.-Diss. 1925. Bei Winter, Heidelberg.

³⁾ Hans Vorbach, Über das Hydrazid und Azid der p-Chlorbenzolsulfonsäure. Inaug.-Diss. Heidelberg 1925.

⁴⁾ Th. Curtius u. W. Stoll, Über das Hydrazid und Azid der Acetylsulfanilsäure und der Sulfanilsäure, dies. Journ. [2] 112, 117 (1926).

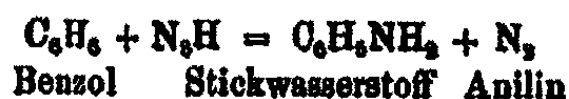
⁵⁾ Th. Curtius u. F. Schmidt, dies. Journ. [2] 105, 181 (1926). An dieser Stelle wird auch über die speziellen Zerfallsreaktionen dieses Azids eingehend berichtet.

⁶⁾ A. Bertho, Ber. 59, 590 (1926).

⁷⁾ Th. Curtius u. A. Bertho, Ber. 59, 565 (1926) und Alfred Bertho, Der Zerfall des Carbonylazids in aromatischen Kohlenwasserstoffen. Habilitationsschrift 1925. Bei Hörning, Heidelberg.

⁸⁾ K. F. Schmidt, Ber. 57, 704 (1924). Ausführlich: Über die Bildung von Hydrazin, Hydroxylamin und Anilin aus Stickstoffwasserstoff-

in einer benzolischen Stickwasserstoffäurelösung jedoch vermittelt konzentrierter Schwefelsäure erzeugten Iminrest u. a. zur Einwirkung auf das Solvens bringen konnte, muß der Vollständigkeit halber als interessante und verwandte Reaktion Erwähnung finden. Er erhielt dadurch Anilin:



Das wegen seines einfachen chemischen Charakters zum Studium der Reaktionen starrer Azide ausgezeichnet geeignete Diazobenzolimid, $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2$, gibt diese Reaktion, d. h. Verknüpfung seines Restes $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2$ mit Kohlenwasserstoffen¹⁾, nicht. Es liegt hier ein besonders träger Rest vor (vgl. jedoch S. 104).

Eine Verknüpfung mit dem Kohlenwasserstoff unterbleibt ferner, wenn, wie Th. Curtius und F. Ehrhart²⁾ beim halbstarren Benzylazid nachweisen konnten, andere Möglichkeiten zum Umsatz gegeben sind.

Besonders interessant sind die anders gearteten eigentümlichen Veränderungen, die der Benzolring durch die unter Stickstoffverlust entstandenen Reste der symm. halbstarren hochexplosiven Diazide, Sulfurylazid, $\text{N}_2\text{SO}_2\text{N}_2$, und Carbonylazid, N_2CON_2 , erleidet. Bei der Einwirkung von Sulfurylazid auf p-Xylol im Autoklaven entstehen nach Th. Curtius und F. Schmidt³⁾ in der Hauptsache zwei Siebenringbasen, deren Entstehung nach F. Schmidt in Anlehnung an die Wielsche Regel folgendermaßen zu deuten ist. Es entstehen zunächst über ein intermediäres Anlagerungsprodukt (I),

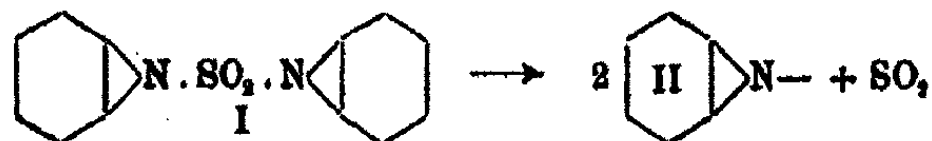
säuro. Avtryk ur acta academiae Aboensis mathematica et physica II, 1928, Nr. 1.

¹⁾ Alfred Bertho, Der Zerfall des Phenylazids in Benzol und p-Xylol, Ber. 57, 1138 (1924).

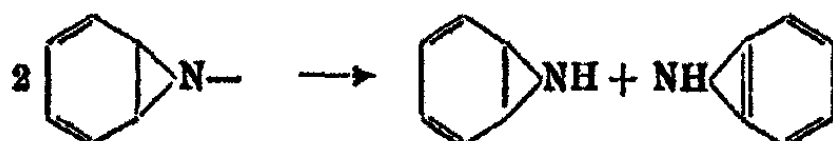
²⁾ Th. Curtius u. F. Ehrhart, Der Zerfall des Benzylazids in indifferenten Medien und in Malonester, Ber. 55, 1559 (1922).

³⁾ Th. Curtius, Sulfurylazid und aromatische Kohlenwasserstoffe, Z. f. angew. Chem. 28, III, 5 (1915); Th. Curtius, Über den Aufschluß des Benzolkerns durch Diazoessigester und durch Sulfurylazid; Z. f. angew. Chem. 30, III, 582 (1917); K. F. Schmidt, Über stickstoffhaltige Siebenringe. Habilitationsschrift 1921. Bei Helmut, Heidelberg; Th. Curtius u. F. Schmidt, Die Einwirkung von Sulfurylazid, $\text{N}_2\text{SO}_2\text{N}_2$, auf p-Xylol, Ber. 55, I, 1571 (1922); F. Schmidt, Die Einwirkung von Sulfurylazid auf Benzol, ebenda 1581.

das zur vollkommenen Dissoziation geeignet sein soll — hierfür spricht das Auftreten großer Mengen SO_2 —, zwei Reste (II)



die durch Austausch von Wasserstoff im Sinne des Schemas:



zwei Siebenringbasen bilden. Die Konstitution steht nur für die wasserstoffreichere mit einiger Sicherheit fest. Bei der wasserstoffärmeren in der angeschriebenen Form würde es sich um das theoretisch wichtige erste Benzolderivat handeln, das in Orthostellung durch Stickstoff verknüpft ist. Die Verhältnisse sind nicht zuletzt wegen der geringen Ausbeuten noch nicht genügend geklärt.

In ausgezeichneter Übereinstimmung mit dem Aufschluß des Benzolkerns, d. h. Lösung einer Doppelbindung durch Sulfurylazid¹⁾ unter Bildung von Siebenringbasen, steht die Bildung des Norcaradiencarbonsäureesters²⁾



aus Benzol und dem Diazoester, wie denn überhaupt die aliphatischen Diazoverbindungen oft bis in allerletzte Einzelheiten zahlreiche Analogien zu den Aziden zeigen. Hierauf wird noch öfters hingewiesen werden.

Die Einwirkung von Carbonylazid auf Benzol, Toluol, p-Xylol und p-Cymol, die von Th. Curtius und dem Verfasser³⁾ studiert wurde, führt bei allen Kohlenwasserstoffen allgemein zu einem andersartigen und durchaus unerwarteten Ergebnis. Es entstehen die entsprechenden Pyridinderivate. Nach der Interpretation des Verfassers ist der Vorgang folgender-

¹⁾ Vgl. Anm. 8 S. 97.

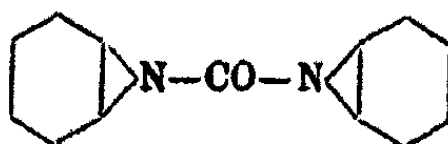
²⁾ Th. Curtius u. E. Buchner, Ber. 18, 2377 (1885); E. Buchner, Ber. 29, 106 (1896); 30, 632 (1897); 31, 402, 2241, 2247 (1898); 685, 33, 3454 (1900); 34, 982 (1901); 36, 8502 (1903); 37, 931 (1904).

³⁾ Vgl. Anm. 7 S. 96.

Reaktionen der starren Azide



maßen zu deuten. Aus dem zunächst analog wie bei Sulfurylazid und p-Xylol entstehenden Anlagerungsprodukt



entstehen allerdings weniger leicht als dort zwei Reste, die den Ergebnissen der Reaktion entsprechend eine intramolekulare Umlagerung zum Pyridinderivat erleiden, wobei die Abspaltung einer Methingruppe zu erwarten ist, im Sinne des Schemas:



Das gebildete Kohlenoxyd wurde nachgewiesen. Diese Annahme gewinnt an Wahrscheinlichkeit, weil F. Schmidt bei Überprüfung seiner Arbeit über die Einwirkung von Sulfurylazid auf Benzol festgestellt hatte, daß hier nicht wie ursprünglich vermutet eine Siebenringbase vorlag, sondern daß vielmehr reines Pyridin entstanden war. Überdies konnte der Verfasser kürzlich zeigen¹⁾, daß auch Sulfurylazid und p-Cymol in der Hauptsache eine Base liefert, die nur der Pyridinreihe angehören kann. Eine Erklärung, warum Carbonylazid durchwegs Pyridine, Sulfurylazid in einem Falle auch Siebenringbasen liefert, ist bis zur endgültigen Klärung der Verhältnisse nicht zu geben. Bei Carbazid tritt überdies noch, wie bereits erwähnt, eine normale „Starre-Azidreaktion“ auf, indem vermutlich über einen intermediär gebildeten Harnstoff durch Hydrolyse Aminbase entsteht.

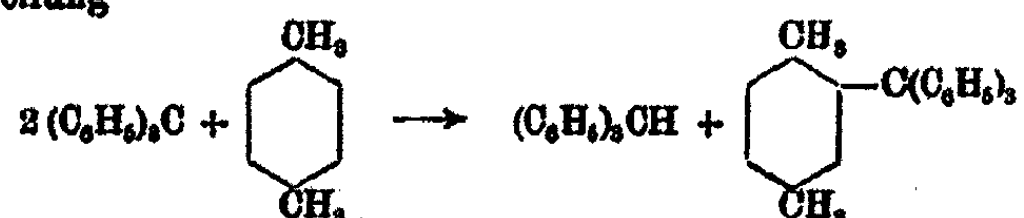
Azidoester sind in ihrem Verhalten gegen Kohlenwasserstoffe nicht untersucht. Ihr leicht zum Zerfall neigendes Gefüge machte eine diesbezügliche Untersuchung nicht erfolgversprechend.

Für den Eintritt des Azidrestes gilt allgemein die Bevorzugung der Substitution in Orthostellung des Benzolkerns, ebenso entstehen im wesentlichen α -substituierte Pyridine und α -substituierte Naphthylamine. Die p-Stellung wird meistens nur in untergeordnetem Maße eingenommen. Durch Hydrolyse mit Salzsäure zerfallen die hierzu am besten ge-

¹⁾ A. Bertho, Th. Curtius u. F. Schmidt, Ber. 60, 1717 (1927).

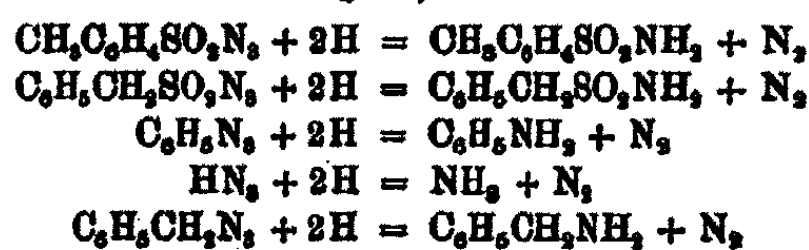
eigneten Additionsprodukte von Sulfonazidresten an Kohlenwasserstoffe usw. in die zugehörigen Sulfosäuren und Aminoverbindungen. Daß dadurch eine ausgezeichnete Darstellungsmethode von sonst sehr schwer zugänglichen Aminbasen gegeben ist, leuchtet ein; ihre präparative Ausnützung wird nur durch die häufig sehr geringen Ausbeuten beeinträchtigt.

Auf die Verwandtschaft dieser für starre Azide typischen Reaktion mit einer Reaktion der Triphenylmethyle ist bereits hingewiesen worden (S. 94). Triphenylmethyl verbindet sich mit p-Xylol zu p-Xyloltriphenylmethan unter gleichzeitiger Bildung von Triphenylmethan nach der Gleichung



2. Der zweite Reaktionsverlauf führt nicht zu einem substituierten Amid, sondern es erfolgt Hydrierung des Azidrestes $\text{RN} \leq$ zum reinen Amid RNH_2 . Er ist gekennzeichnet durch erhöhten Druck, d. h. durch eine Temperatur, die über der normalen Siedetemperatur des Lösungsmittels liegt. Auch diese Annahme soll nicht in allen Fällen bindend sein, weil ebenso wie bei 1. der Azidrest oder das Lösungsmittel die Reaktion in ausschlaggebender Weise beeinflussen können.

Es gelten die Gleichungen¹⁾:



Der Azidrest wirkt in diesem Falle dehydrierend auf das Reaktionsmedium und erzeugt aus ihm durch Wasserstoffentzug charakteristische Produkte [ursprünglich als „Antikörper“ bezeichnet²⁾], die durch Zusammentritt der entstandenen Molekelreste gebildet werden. Sie sind häufig nicht zu isolieren oder solch komplizierte Körper, daß ihre Bildungsweise nicht durchsichtig ist. So gab Benzylsulfonazid in Anilin und Dimethylanilin

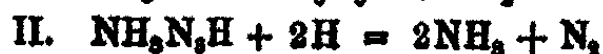
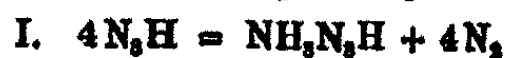
¹⁾ Vgl. die aufgeführten Arbeiten über die nachfolgende Azide.

²⁾ Die Bezeichnung ist aufgegeben.

p,p'-Diamidotriphenylmethan bzw. dessen Tetramethylderivat, die Leukobase des Malachitgrüns, Benzol- und Toluolsulfonazid lieferten in den beiden methylierten Anilinen in der Hauptsache Di- und Tetramethyldiamidodiphenylmethan, und endlich konnte bei der Verkochung von Benzolsulfonazid in Anilin einmal eine geringe Menge eines Benzidins isoliert werden. Einen stickstofffreien „Antikörper“, dessen Bildungsweise außerdem offensichtlich ist, konnte der Verfasser erstmals bei der Zersetzung von Phenylazid in p-Xylol erhalten.¹⁾ Hierbei bildet sich einerseits Anilin, andererseits symm. p,p'-Ditolyläthan nach der Gleichung:



Die erwähnte Reaktion zeigen fast ausnahmslos alle starren Azide, auch die Stickstoffwasserstoffsäure²⁾, sofern sie nicht explosiv zerfällt, nur daß ihr Rest, das Imin $>\text{NH}$, sich die notwendigen H-Atome nicht aus dem Lösungsmittel, sondern aus seinesgleichen holt. Es entsteht zunächst Stickstoffammonium und Stickstoff (I). Bei weiterem Zerfall von N_3H_4 wird dann auch das Medium in Anspruch genommen (II). Vgl. S. 96.



Im übrigen sind derartige Produkte, wie sie bei der Amidbildung, die doch unter möglichstem Ausschluß von Wasser statthat, notgedrungen entstehen müssen, wie schon erwähnt, häufig nicht zu isolieren. Sie müssen dann in den bei allen diesen Reaktionen hauptsächlich aus Azidresten und Lösungsmittelmolekülen entstehenden Harzen gesucht werden. Wenn sie als definierte Produkte auftreten, entspricht ihre Menge niemals dem gebildeten Amid, weil auch dann stets Harze entstehen und weil Spuren von Wasser, wie oft gezeigt werden konnte, nicht auszuschließen sind und sich ebenfalls an der Amidbildung beteiligen.

So gilt z. B. für die Hydrolyse des Phenylazids³⁾ durch Wasser die Gleichung:



¹⁾ A. Bertho, Ber. 57, 1188 (1924).

²⁾ A. Bertho, Ber. 59, 590 (1926).

³⁾ Vgl. Habilitationsschrift A. Bertho, Ann. 17, S. 21.

Der Verbleib des Sauerstoffs ist hier nicht einwandfrei festzustellen. In einigen Fällen, wo es sich um Azidhydrolysen mit Säuren handelte, trat er in definierten Oxydationsprodukten in Erscheinung.

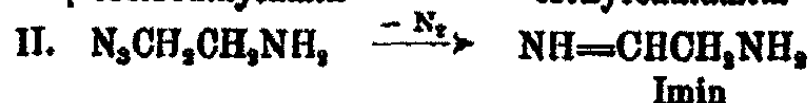
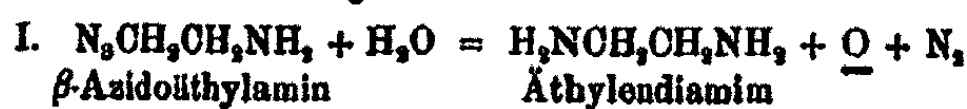
Bei der Zersetzung von Benzylazid mit Mineralsäuren, die in einem Drittel der Reaktion



gehört, fanden Th. Curtius und A. Darapsky¹⁾, daß der zu erwartende Formaldehyd, der sich aus dem zweiten Reaktionsverlauf nach der Gleichung:



ergeben sollte, in Form seines Oxydationsproduktes Ameisensäure auftritt. Für die Zersetzung von β -Azidoäthylamin²⁾ wird ein ganz analoger Oxydationsprozeß durch folgende Gleichungen zum Ausdruck gebracht:



In diesem Sinne sind auch die teilweise definierten Dehydrierungsprodukte aufzufassen, die K. Brass und Mitarbeiter³⁾ bei der sauren Zersetzung der Phenanthrenchinonazide und Anthrachinonazide aufgefunden haben. Hierbei verläuft die Reaktion nicht nur analog der Bildung von p-Aminophenol aus Diazobenzolimid⁴⁾, sondern es bildet sich oft — manchmal sogar ausschließlich — das reine Amin, was nach obigem das gleichzeitige Auftreten von Dehydrierungs- bzw. Oxydationsprodukten zur Folge hat. Aminbildung aus Arylaziden hat in erster Linie außerdem E. Bamberger⁵⁾

¹⁾ Th. Curtius u. A. Darapsky, dies. Journ. [2] 63, 428 (1901); Th. Curtius, Ber. 45, 1058 (1912). ²⁾ Ebenda.

³⁾ K. Brass u. Mitarbeiter, Ber. 57, 121 u. 128 (1924); 58, 204 u. 755 (1925); Ann. Chem. 441, 217 (1925); Ber. 61, 983 (1928).

⁴⁾ P. Griess, Ber. 19, 814 (1886); P. Friedländer u. M. Zeitlin, Ber. 27, 195 (1894).

⁵⁾ E. Bamberger, Ann. Chem. 424, 233 (1924). Zusammenfassender Bericht.

gelegentlich seiner umfangreichen Arbeiten über deren saure Zersetzung häufig beobachtet.

3. Die dritte Möglichkeit eines Reaktionsverlaufs ist durch den Zusammentritt zweier Azidreste zu einem Azo-körper gegeben, ein Vorgang, der bisher eindeutig bei zwei Aziden beobachtet wurde und der übrigens ohne die Gegenwart eines Lösungsmittels ebenfalls in geringerem Maße statthab. So ergibt Carbinazid in Benzol und p-Xylol¹⁾ und auch bei seiner Zersetzung ohne Lösungsmittel Hydrazodicarbonamid, das nach J. Thiele²⁾ aus primär gebildetem Azodicarbonamid unter den Einfluß der gleichzeitig entstehenden Cyanursäure entstanden gedacht werden darf, nach der Gleichung:



Diazobenzolimid liefert bei seiner Zersetzung in Benzol, in p-Xylol, in Wasser oder ohne Solvens u. a. das beständige Azobenzol.³⁾



Diesen Reaktionen verwandt ist zweifellos die von K. F. Schmidt aufgefundene Bildung von Hydrazin bei der Zersetzung von Azoimid in benzolischer Lösung durch konzentrierte Schwefelsäure. Nach Schmidt⁴⁾ dürften sich die kurzlebigen Iminreste vorübergehend zum Diimin zusammenlagern, das in einer Weise, wie sie für Körper von radikalartigem Charakter typisch ist, augenblicklich zu Hydrazin und Stickstoff disproportioniert wird:



Eine intermediär erfolgende Anlagerung der Elemente des Wassers an die Azidreste⁵⁾ und darauffolgende Abspaltung

¹⁾ Th. Curtius u. F. Schmidt, dies. Journ. [2] 105, 177 (1928).

²⁾ J. Thiele, Ann. Chem. 270, 9 (1892).

³⁾ H. Lindemann u. W. Schultheis, Ann. Chem. 464, 237 (1928), glauben eine Dimerisation von Azidresten im obigen Fall in Zweifel ziehen zu müssen. Wir verweisen demgegenüber auf die Reaktionen des Carbinazids auf S. 96, 107, 109 und auf Anm. 1 S. 90 ds. Abhdlg.

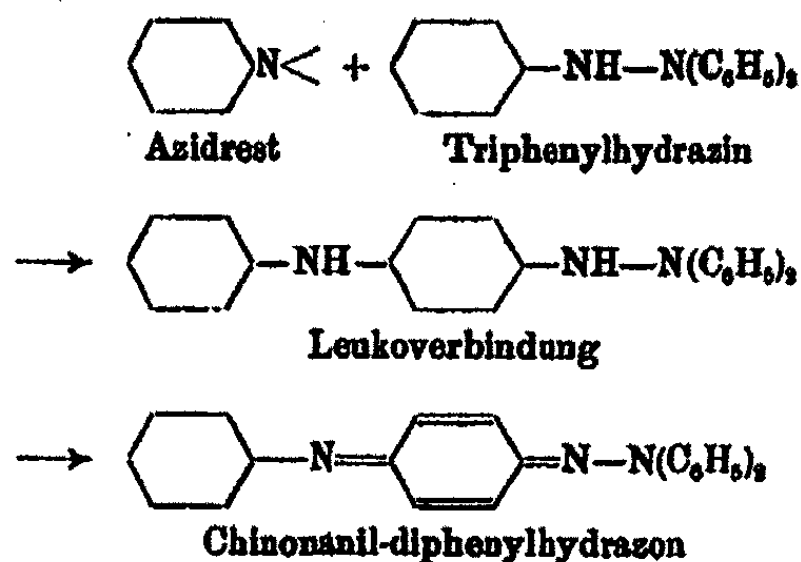
⁴⁾ Vgl. Anm. 1 S. 97 und Anm. 8 S. 101.

⁵⁾ Vgl. Anm. 8 S. 96. Vgl. auch F. Raschig, Stickstoffstudien.

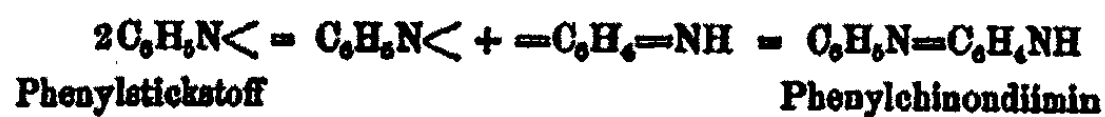
⁶⁾ Vgl. hierzu die Bildung von Azobenzol aus Nitrosobenzol und Anilin, bzw. durch Oxydation von Anilin.

unter gleichzeitiger Bildung des Azokörpers anzunehmen, ist nicht einzusehen, da verschiedene Reaktionen bekannt geworden sind, in denen das freie Radikal Phenylstickstoff $C_6H_5N<$ mit einwertigem Stickstoff den Reaktionsverlauf zwanglos erklärt und weil zwischen diesem Radikal und Azidresten kein prinzipieller Unterschied besteht (vgl. S. 93).

So gibt Triphenylhydrazin¹⁾ bei der Spaltung im wesentlichen Diphenylamin und Phenylstickstoff, der sich zu Azobenzol polymerisiert, während das als Nebenprodukt auftretende Chinonanil-diphenylhydrazon als aus der Leukoverbindung hervorgegangen, einmal die Existenz des Phenylstickstoffs als freies Radikal wahrscheinlich macht und außerdem eine Verknüpfung des Restes $C_6H_5N<$, die im Falle Kohlenwasserstoff plus Diazobenzolimid nicht realisierbar war, darstellt, gemäß dem Schema:



St. Goldschmidt nimmt ebenso beim Chlorentzug von Phenyl-dichloramin mit Kupferpulver²⁾ und bei der Dehydrierung von homologen Anilinbasen mit Bleisuperoxyd³⁾ als intermediär auftretendes Radikal Phenylstickstoff an, der sich zu Azobenzol und höheren Polymeren polymerisiert und in beiden Fällen außerdem in einem zweiten Reaktionsprodukt, Phenylchinondiimin, in Erscheinung tritt:



¹⁾ H. Wieland u. A. Reverdy, Ber. 48, 1112 (1915).

²⁾ St. Goldschmidt, Ber. 46, 2784 (1913); 55, 2450 (1922).

³⁾ St. Goldschmidt, Ber. 53, 28 (1920).

Allgemein kann bezüglich des Zusammentritts von Azidresten zu Azoverbindungen gesagt werden, daß ein solcher nur dann zu einem beständigen Azokörper führen kann, wenn die Starrheit der Azidreste und die Stabilität ihrer Gruppen genügend groß ist. In ausgesprochenem Maße zeigen dies die Reste des Phenylazids, die sich zum beständigen Azobenzol zusammenlagern, während die Reste des Carbaminsäureazids und auch das aus ihnen gebildete Azodicarbonamid viel leichter zum Zerfall neigen. Die erörterte Reaktion ist aus den erwähnten Gründen von den übrigen starren Aziden, soweit sie nicht Homologe bzw. Substitutionsprodukte der besprochenen Azide sind, nicht zu erwarten.

Daß aliphatische Diazokörper zahlreiche Analogien zu den Aziden zeigen, ist schon erwähnt worden. Zahlreiche Beispiele hierfür werden im Verlauf der Abhandlung aufgeführt werden. Die Bildung von Fumarester aus Diazoessigester:



ist ein Analogon zu beiden obigen Fällen.¹⁾

B. Verhalten starrer Azide gegen aliphatische Körper mit Doppel- und Dreifachkohlenstoffbindungen sowie mit reaktionsfähigen Methylen- und Methingruppen

Zwei Hauptreaktionen lassen sich bei allen Untersuchungen, bei denen starre Azide auf Körper obiger Art zur Einwirkung gebracht wurden, allgemein unterscheiden.

Im ersten und weniger häufigen Fall tritt der unter Stickstoffabspaltung entstandene starre Rest unter Verknüpfung gegebenenfalls unter Lösung einer ungesättigten Bindung in Reaktion. Neben diesem Vorgang kann gelegentlich die im vorigen Kapitel besprochene Hydrierung des Azidrestes eintreten.

Im zweiten Falle reagiert die zur Aufrollung gebrachte unversehrte Azidogruppe, die sich ohne jede Stickstoffabspaltung mit Verbindungen, welche doppelte oder dreifache Kohlenstoffbindungen oder reaktionsfähige Methylen- oder Methingruppen enthalten, unter Bildung beständiger

¹⁾ Vgl. hierzu Th. Curtius u. R. Jay, dies. Journ. [2] 89, 55 (1889); Loose, dies. Journ. [2] 79, 507 (1909).

Fünfringe — 1-substituierte 1,2,3-Triazole und deren Oxy- und Hydroderivate — kondensiert. Dies stellt eine Reaktion dar, die, sofern es sich um Körper mit Doppel- oder Dreifachkohlenstoffbindungen handelt, vollkommen mit der von Th. Curtius und E. Buchner¹⁾ aufgefundenen Synthese von Pyrazolen und Pyrazolinen aus aliphatischen Diazoverbindungen und eben diesen Körpern in Parallele zu setzen ist. Sie führt zu Triazolen und Triazolinen. Sofern jedoch Körper mit reaktionsfähigen Methylen- und Methingruppen in Betracht kommen, besteht ein Analogon zur Triazolbildung in der Bildung von Pyrazolderivaten aus Diazoessigester und 1,3-Diketonen²⁾ sowie Malonester und substituierten Malonestern.³⁾ Vgl. S. 113 und 114.

1. Als Vorgang, bei dem ein Azidrest in Reaktion tritt und der allgemein durch eine Verkochung des Azids unter gewöhnlichen Verhältnissen veranlaßt wird, ist insbesondere die von Th. Curtius und G. Ehrhart⁴⁾ aufgefundene Bildung von Benzylaminomalonester aus Benzylazid und Malonester und von Benzylaminomethylmalonester aus Benzylazid und Methylmalonester anzuführen. Es gelten die Gleichungen:



Damit waren zum erstenmal, ähnlich wie es mit aromatischen Kohlenwasserstoffen, Aminbasen und Pyridinbasen bereits bekannt war (vgl. vor. Kap.), auch aliphatische Verbindungen mit dem Azidrest verknüpft worden. Im Verlauf weiterer ähnlicher Untersuchungen wurde u. a. festgestellt, daß auch Benzolsulfonazid sich mit Malonester unter Bildung von Benzolsulfonamidomalonester vereinigt⁵⁾, allerdings

¹⁾ E. Buchner, Ber. 21, 2638 (1888); 22, 842 (1889); 23, 701 (1890); 35, 35, 784, 789 (1902); Ann. Chem. 273, 122 (1892). E. Buchner, Synthesen von Pyrazol-, Pyrazolin- und Trimethylenderivaten mittels Diazoessigäther. Ein Beitrag zur Kenntnis der ringförmigen Atomverbindung. Habilitationsschrift München. Druck von F. Straub 1891.

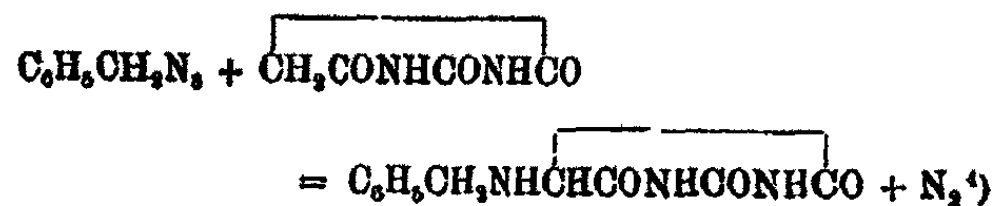
²⁾ A. Klages, dies. Journ. [2] 65, 887 (1902); Ber. 36, 1128 (1903).

³⁾ Alfred Bertho u. Hans Nüssel, Ann. Chem. 457, 278 (1927).

⁴⁾ Vgl. Anm. 2 S. 97.

⁵⁾ Henry Meier, Über Zwischenprodukte bei der Synthese von α -Aminosäuren aus Malonester und einige Reaktionen mit starren Säureaziden. Inaug.-Diss. Heidelberg 1922.

mit so geringer Ausbeute, daß die mit dieser Reaktion beabsichtigte Aminosäuresynthese, die sich im Gegensatz zu Benzylazid bei Verwendung von Sulfonazid durch nachfolgende Verseifung ergeben hätte, illusorisch wurde. Wesentlich ist in diesen Fällen, daß eine durch Natrium aktivierbare Gruppe vorliegt, wirkt doch, wie Th. Curtius und K. Raschig¹⁾ zeigen konnten, Benzylazid nicht auf den dieser Forderung nicht genügenden Bernsteinsäureester. Daher gelingt es auch, wie Th. Curtius und G. Ehrhart²⁾ nachwiesen, Carbaminazid mit Malonester und auch mit Barbitursäure in Reaktion zu bringen. Aus Malonester bildet sich hierbei Ureido- bzw. Diureidomalonester, während mit Barbitursäure in sehr verwickelter Reaktion eine Reihe von Körpern entstanden, die noch nicht alle aufgeklärt sind, doch sicher nicht durch normalen Eintritt des Carbaminsäureazidrestes gebildet wurden. Benzylazid³⁾ hingegen reagiert mit Barbitursäure wie erwartet unter Bildung von Benzyluramil.



In ähnlicher Weise können Azidreste mit aliphatischen Verbindungen, die Doppel- oder Dreifachkohlenstoffbindungen enthalten, verknüpft werden. Der Rest des Carbaminazids⁵⁾ löst die im Fumarsäureester vorhandene Doppelbindung wahrscheinlich unter Bildung eines Äthylenrings, eine Reaktion, die der besprochenen Entstehung von Sieben-

¹⁾ Kurt Raschig, Über die Einwirkung von Benzylazid auf Bernsteinsäureester, Fumarsäureester und Acetylendicarbonsäureester. Inaug.-Diss. Heidelberg 1924. Bei Klohe & Silber.

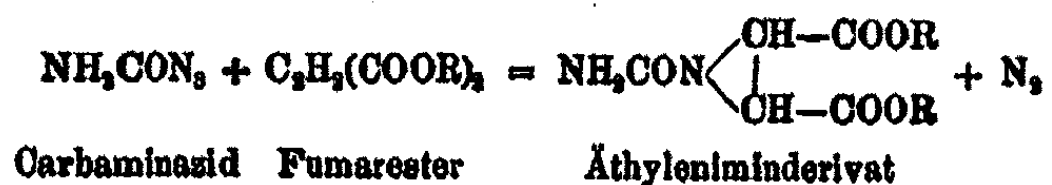
²⁾ Th. Curtius, Einwirkung von Carbaminazid auf Malonester und auf Barbitursäure, Ber. 56, II, 1577 (1923).

³⁾ Privatmitteilung von Herrn Geh.-Rat Th. Curtius.

⁴⁾ Die Bildung von Barbiturylessigsäure aus Diazoessigester und Barbitursäure wäre als typischer Analogiefall aus der Diazoreihe anzuführen.

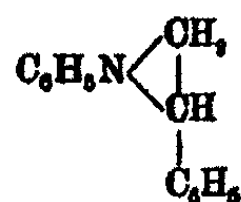
⁵⁾ W. Dörr, Über die Einwirkung von Carbaminazid auf Fumarsäureester. Inaug.-Diss., maschinenschriftlich hinterlegt bei der Universitätsbibliothek in Heidelberg 1923.

ringbasen bei der Einwirkung von Sulfurylazid auf p-Xylol¹⁾ an die Seite zu setzen ist.



Der Bildung des Äthyleniminrings geht jedoch zweifellos die Triazolinbildung voraus, denn man hat es häufig in der Hand, durch Anwendung geeigneter Bedingungen die Reaktion in diesem oder jenem Sinne zu leiten und das Stadium der Triazolinbildung festzuhalten. Ausschlaggebend ist also das Verhalten von Aziden, die Triazolinbildung zeigen bzw. dasjenige der aus ihnen gewonnenen Triazoline.

Nach L. Wolff²⁾, der erstmals Phenylazid mit Äthylenkörpern in Reaktion brachte und dabei definierte Produkte fassen konnte — die Anlagerung von Phenylazid an Acetylenkörper war durch die schönen Arbeiten von O. Dimroth³⁾ schon bekannt geworden —, spaltet das aus Diazobenzolimid und Styrol gewonnene Triazolin leicht Stickstoff ab und geht dabei in ein Derivat des Iminoäthylens,



über. Th. Curtius und K. Raschig⁴⁾ konnten bei dem aus Benzylazid und Fumarester gewonnenen Triazolin ähnliches wahrscheinlich machen.

Auf die Analogieverhältnisse bei Diazoessigester⁵⁾ sei auch hier hingewiesen. So spaltet der aus ihm und Fumarester gewonnene Pyrazolintricarbonsäureester bei höheren Temperaturen leicht Stickstoff ab unter Bildung eines Trimethylen-tricarbonsäureesters (vgl. Triazolin-Äthyleniminring).

¹⁾ Vgl. Anm. 3 S. 97.

²⁾ L. Wolff, Ann. Chem. 394, 68 (1912).

³⁾ O. Dimroth, Ber. 43, 2219 (1910).

⁴⁾ Vgl. Anm. 1 S. 107.

⁵⁾ Vgl. Anm. 1 S. 106.

Beobachtungen von Th. Curtius und W. Klavehn, bei denen eine Anlagerung von Azidresten an Körper mit dreifacher Bindung erfolgt war, sind unveröffentlicht. Aus Acetylendicarbonester und Carbaminazid bildet sich z. B. Diureidoacetylendicarbonsäureester $(\text{NH}_2\text{CONH})_2\text{C}_2(\text{COOR})_2$.¹⁾

2. Weit mehr und umfassenderes Beobachtungsmaterial liegt über die Bildung von 1-substituierten 1,2,3-Triazolen aus starren Aziden und kondensationsfähigen Körpern der aliphatischen Kohlenstoffreihe vor.

Um einen Reaktionsverlauf in diesen zweiten Sinne zu veranlassen, sind gelinde Bedingungen, vor allem niedrige Temperatur und verminderter Druck, anzustreben.

Wenn es sich darum handelt, die Azidogruppe gegenüber Körpern in Reaktion zu bringen, die, wie Malonester oder Acetessigester, deren monosubstituierte Derivate, Essigsäureester, Propionsäureester usw., als Enole reagieren, ist ein Kondensationsmittel in erster Linie Natriumäthylat, manchmal auch verdünnte Natronlauge, unbedingt erforderlich. Gleiches gilt für die in der tautomeren Form reagierenden Cyanverbindungen, Benzylcyanid, Cyanessigester. Bei der Bildung des Triazolrings werden störende Gruppen nötigenfalls abgespalten. Der Zusammentritt der beiden Komponenten zum Triazol erfolgt allgemein so, daß die Gruppierungen



entsprechend der Zahlenbezeichnung im Ring auftreten.

Bei der Bildung von 1,2,3-Triazolen aus starren Aziden und Verbindungen mit doppelt oder dreifach gebundenem Kohlenstoff, die oft spontan unter beträchtlicher Wärmeentwicklung erfolgt, ist ein Kondensationsmittel nicht nötig.

Schon vor einer Reihe von Jahren hat O. Dimroth²⁾ mit dem stabilsten aller starren Azide, dem Phenylazid, die Kondensationen mit Enolen, Cyanverbindungen und Acetylderivaten durchgeführt. Er zeigte auch, daß sich Stickwasserstoff und

¹⁾ Privatmitteilung von Herrn Geh.-Rat Curtius.

²⁾ O. Dimroth, Ber. 35, 1029, 4041 (1902).

Phenylazid¹⁾ leicht mit Acetylen zu Triazol bzw. Phenyltriazol kondensieren lassen. Kurze Zeit danach erbrachte L. Wolff²⁾ in seinen schönen Untersuchungen den Nachweis, daß auch Äthylenderivate, wenn auch schwerer wie Acetylenderivate, mit Phenylazid ohne jede Stickstoffentwicklung in Reaktion treten. Er verwandte Styrol, Trimethyläthylen und Fumarsäure-ester und gelangte so zu Derivaten des Dihydrotriazols.

Vor einiger Zeit konnte G. Ehrhart³⁾ feststellen, daß auch Benzolsulfonazid und Malonester bei vermindertem Druck — im Gegensatz zur geringen Bildung von Benzolsulfamino-malonester bei normalen Verhältnissen — ohne Stickstoffentwicklung Triazolbildung zeigen. Diese Untersuchungen wurden von Th. Curtius und Mitarbeitern auf Toluolsulfonazid⁴⁾, Benzylsulfonazid⁵⁾, Benzylazid⁶⁾, α -Naphthalinsulfonazid⁷⁾, Acetylsulfanilsäureazid und Sulfanilsäureazid⁸⁾ ausgedehnt, wobei gezeigt wurde, daß eben diese Kondensationen dem von Dimroth bei Phenylazid festgelegten Reaktionsmechanismus folgen, und daß ohne jedes Kondensationsmittel wie Natriumäthylat oder verdünnte Natronlauge überhaupt keine Reaktion eintritt. Eine Kondensation zwischen Toluolsulfonazid und monoalkyliertem Malonester erfolgt überhaupt nicht.

Die Reaktion zwischen Malonester bzw. Natriummalonester und starren Aziden wird durch folgendes Formelschema zum Ausdruck gebracht, wobei R das Radikal $C_6H_5SO_2-$, $CH_3C_6H_4SO_2-$, $C_{10}H_7SO_2-$, $H_2NC_6H_4SO_2-$, $C_6H_5CH_2SO_2-$, BrC_6H_4- , C_6H_5- , $CH_3C_6H_4-$ und $C_6H_5CH_2-$ darstellt:

¹⁾ O. Dimroth, Ber. 43, 2219 (1910).

²⁾ L. Wolff, Ann. Chem. 394, 68 (1912); 399, 274, 287 (1913).

³⁾ Th. Curtius u. G. Ehrhart, Über die Einwirkung von Benzolsulfonazid auf Malonester, dies. Journ. [2] 105, 66 (1923).

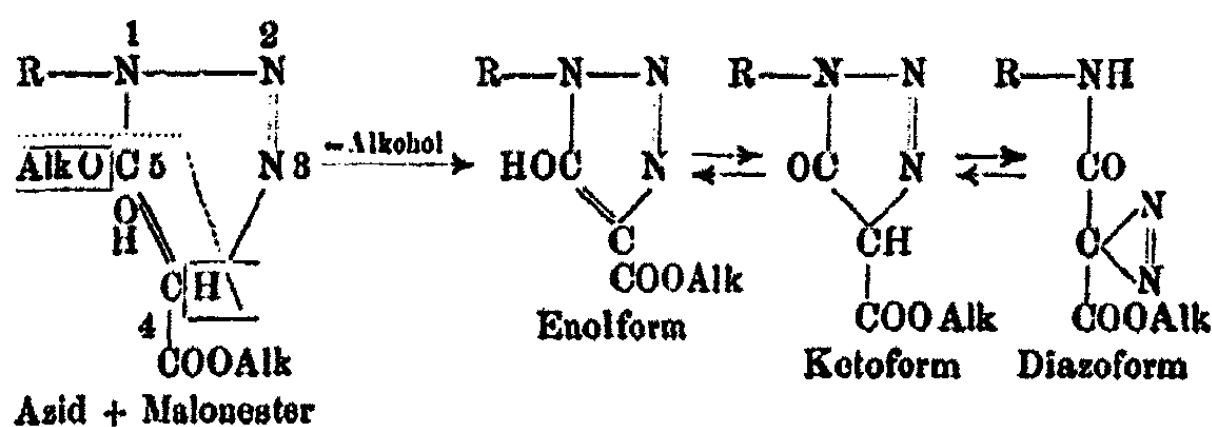
⁴⁾ Th. Curtius u. W. Klavehn, Über die Einwirkung von p-Toluolsulfonazid auf Malonester und alkylierte Malonester, dies. Journ. [2] 112, 65 (1926).

⁵⁾ Th. Curtius u. B. Jeremias, Über die Einwirkung von Benzylsulfonazid auf Malonester, dies. Journ. [2] 112, 88 (1926).

⁶⁾ Privatmitteilung von Herrn Geh.-Rat Th. Curtius.

⁷⁾ G. Hasse, Über die Einwirkung von α -Naphthalinsulfonazid auf Malonester. Inaug.-Diss. Heidelberg 1925. Bei Klohe & Silber.

⁸⁾ Th. Curtius u. W. Stoll, Über das Hydrazid und Azid der Acetylsulfanilsäure und der Sulfanilsäure, dies. Journ. [2] 112, 117 (1925).



Was eine Erörterung der im speziellen Fall der Kondensation mit Malonester zutage tretenden Desmotropieerscheinungen, d. h. des Übergangs der ursprünglich entstehenden Enolform in die Ketoform bzw. den Diazoester anbelangt, so sei ebenso wie in bezug auf Einzelheiten auf die Original-literatur, insbesondere auf die klassischen Ausführungen O. Dimroths¹⁾ verwiesen.

Die Kondensation von Phenylazid mit Acetessigester, Propionsäureester usw. verläuft analog. Cyanessigester und Benzylecyanid liefern naturgemäß 5-Amine.

Für die Kondensation von Diazoessigester mit Malonester und substituierten Malonestern gelten, wie Alfred Bertho und Hans Nüssel²⁾ zeigten, ähnliche Verhältnisse. Die entstehenden Pyrazole treten jeweils in zwei desmotropen Formen auf. Cyanessigester liefert mit Diazoessigester entsprechend 4-Amino-3,5-pyrazoldicarbonsäureester.³⁾

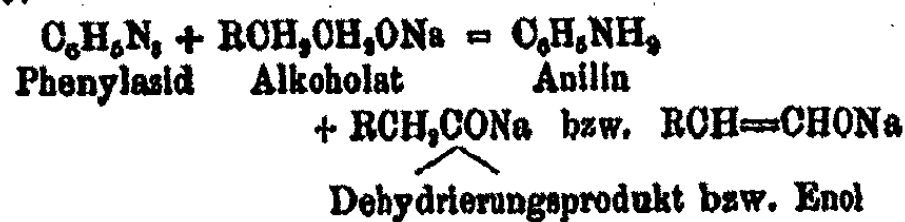
Bei dieser Gelegenheit sei auch die vom Verfasser aufgefundene Triazolsynthese angeführt³⁾, die den gleichen Chemismus aufweist und zu 1-Aryl-1,2,3-triazolen und 4-Alkyl-1-aryl-1,2,3-triazolen führt. Danach reagieren Arylazide beim Verkochen in den Alkoholaten aller primären aliphatischen Alkohole in doppelter Hinsicht, und zwar die eine Hälfte als Azidrest, die andere unter Aufrollung der Azidogruppe. Das Ergebnis der Reaktion beweist, daß der Azidrest, indem er sich

¹⁾ O. Dimroth, Ann. Chem. 325, 1 (1902); 335, 1 (1904): 338, 143 (1905); 364, 183 (1909); 373, 352; 377, 127 (1910); 399, 91 (1913).

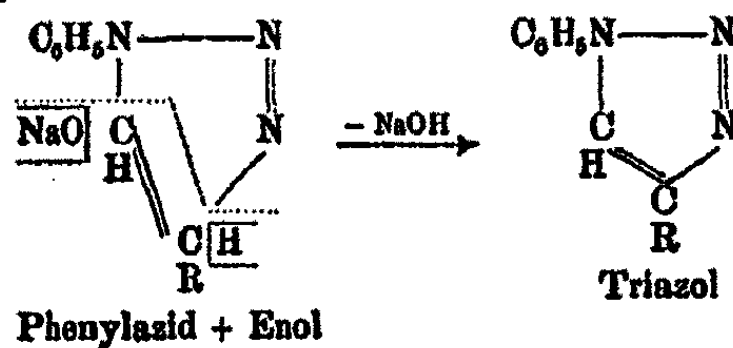
²⁾ Alfred Bertho u. Hans Nüssel, Ann. Chem. 457, 278 (1927).

³⁾ A. Bertho, Über eine allgemeine Bildungsweise von 4-Alkyl-1-phenyl-1,2,3-triazolen, Ber. 58, 859 (1925); Alfred Bertho u. Fritz Hölder, Über das Verhalten von Arylaziden in Alkoholatlösungen primärer Alkohole, dies. Journ. [2] 119, 173 (1928).

zu Anilin hydriert, zunächst ein Alkoholatmolekül dehydriert.
Es gilt:



Weiterhin reagiert die zweite Hälfte des Azids mit dem Dehydrierungsprodukt unter Bildung des Triazols:



Auch die Untersuchungen über die Anlagerung der Azidogruppe an Doppel- und Dreifachkohlenstoffbindungen haben durch zahlreiche Arbeiten im Heidelberger Institut eine wesentliche Bereicherung erfahren. So wurde Benzylazid¹⁾ mit Fumarsäureester, Acetylendicarbonsäureester und Acetylen kondensiert. Th. Curtius, insbesondere mit W. Klavehn, sowie W. Raudenbusch zeigten in umfangreichen Untersuchungen außerdem, daß auch Carbinazid, Azidoameisensäureester, Azidoessigsäureester²⁾, α - und β -Azidopropionsäureester³⁾ mit Acetylendicarbonsäureester zur Reaktion im Sinne der Triazolbildung gebracht werden können. Jedoch konnte eine Reaktion mit Verbindungen, welche Äthylenbindung enthalten — Triazolinbildung —, abgesehen von den oben erwähnten Fällen mit Phenyl- und Benzylazid, nur noch mit Azidoessigester und Fumarester verwirklicht werden.

Es ist selbstverständlich, daß für das Zustandekommen des Triazolrings neben der Natur des an der Azidgruppe befestigten Restes der chemische Charakter des zur Einwirkung gebrachten Mediums von Bedeutung ist, abgesehen davon, daß ein leicht zum Zerfall neigendes Azid, wie es im wesentlichen von den halbstarren Aziden dargestellt wird,

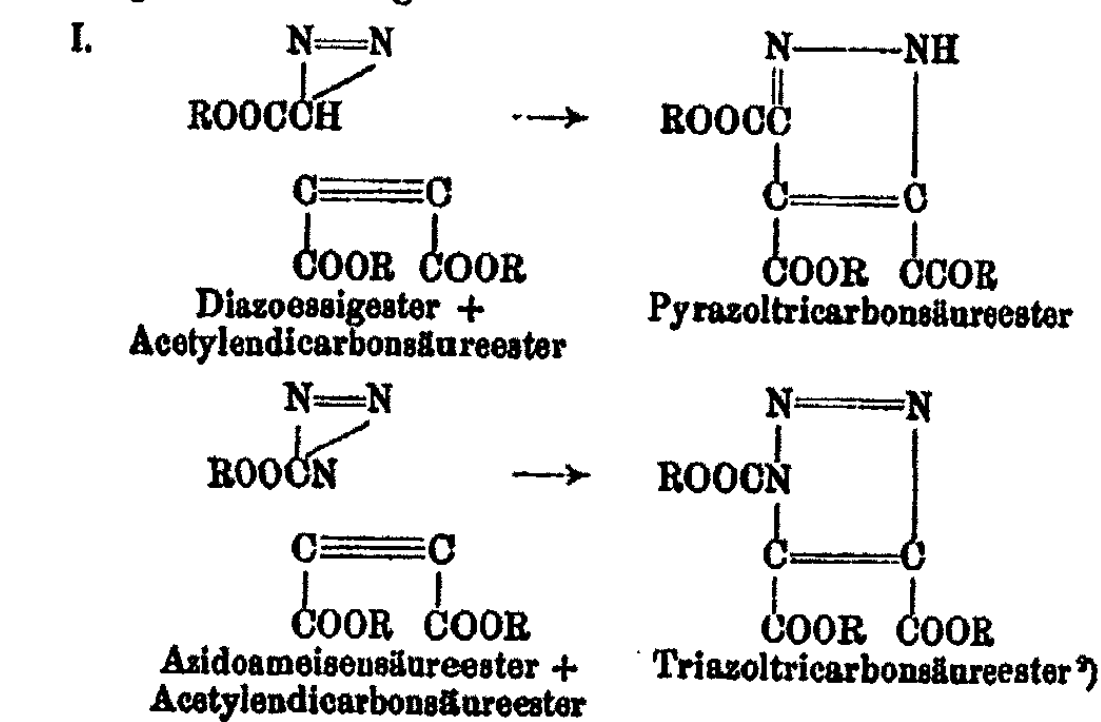
¹⁾ Vgl. Ann. 1 S. 107.

²⁾ Unveröffentlicht.

³⁾ W. Raudenbusch, Inaug.-Diss. Heidelberg 1925.

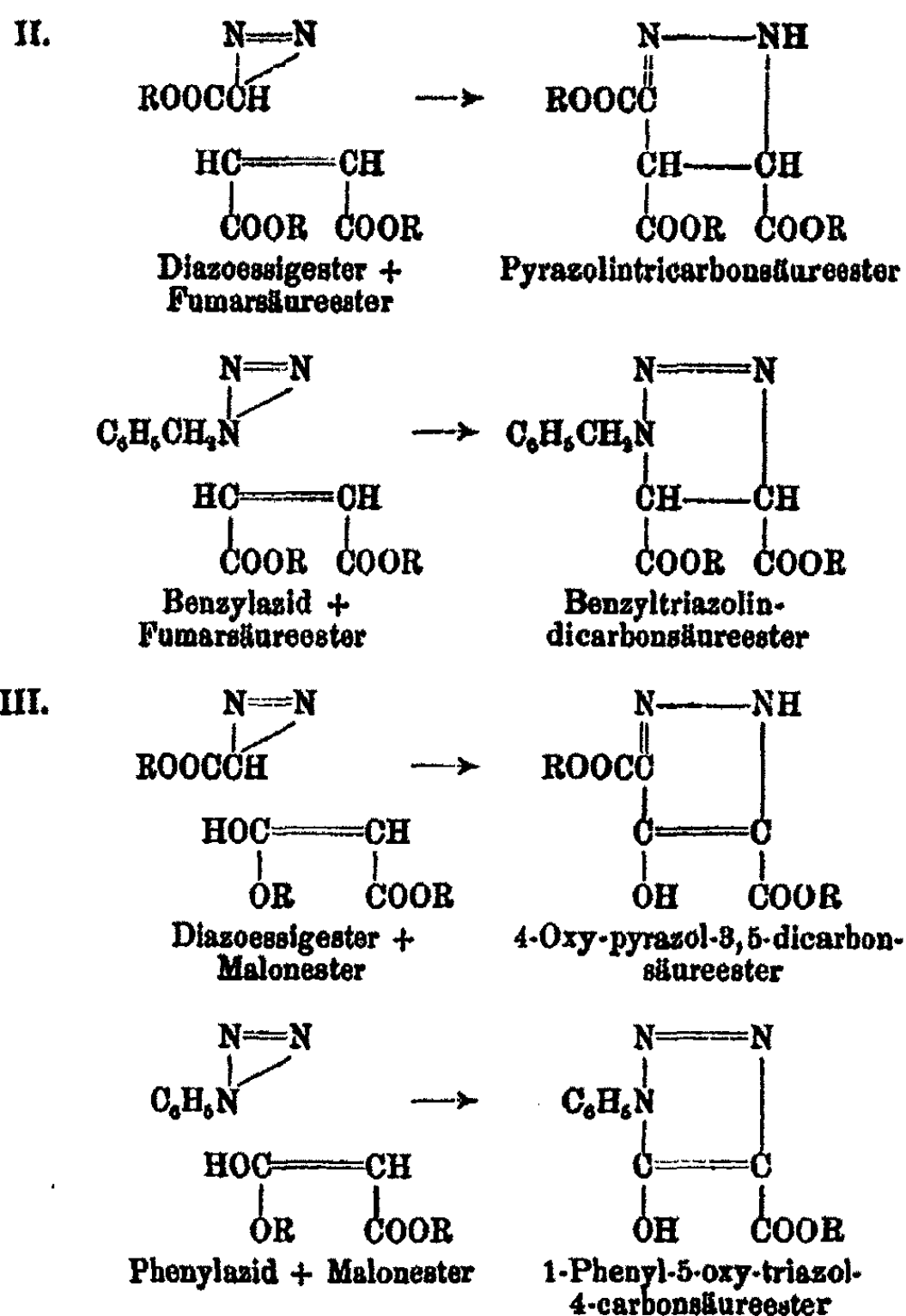
eine Kondensation durch seinen Zerfall beeinträchtigt, wenn nicht überhaupt verhindert. Reagieren doch alkylierte Malonester und Äthylenderivate, z. B. Fumarester, wenn sie überhaupt reagieren, viel schwerer als gewöhnlicher Malonester und Acetylenderivate, die doch fast immer in Reaktion gebracht werden konnten. Mit der Abnahme des „elektronegativen“ Charakters der Gruppen $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2-$, $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2-$, $\text{C}_6\text{H}_7\text{SO}_2-$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{SO}_2-$, C_6H_5- , $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2-$ nimmt andererseits die Neigung zur Kondensation mit Malonester ab, während letzten Endes Azide, die die Gruppen $-\text{CO}-$, $\text{NH}_2\text{CO}-$ enthalten, nur bei solch energischen Bedingungen zur Einwirkung auf Malonester gebracht werden können, daß neben teilweisem Zerfall nur die Wirkungsweise als starrer Rest auftritt. Für eine Kondensation mit Acetyldicarbonsäureester ergibt sich genau die umgekehrte Reihenfolge. Sulfonazide reagieren in diesem Falle überhaupt nicht.

Auf die Analogieverhältnisse bezüglich der Bildung von Pyrazolen und Pyrazolinen¹⁾ aus aliphatischen Diazoverbindungen und der hier behandelten Bildungsweise von Triazolen und Triazolinen aus Aziden ist schon verschiedentlich hingewiesen worden. O. Dimroth hat schon vor geraumer Zeit diese Parallele gezogen. Einige Schemata sollen dies für die Bildung von Fünfringen erläutern.



¹⁾ Vgl. Anm. 1 S. 106.

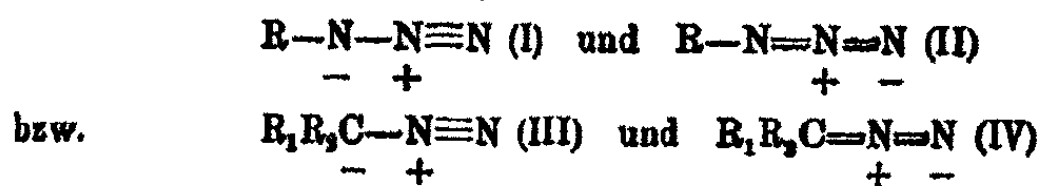
²⁾ Unveröffentlichte Beobachtung von Th. Curtius, W. Klavehn und K. Raschig.



Die neuere Forschung hat manches in der Chemie der Azide und aliphatischen Diazoverbindungen geklärt oder wenigstens zu deuten versucht. In einwandfreier Weise haben H. Lindemann und H. Thiele¹⁾ kürzlich nachgewiesen, daß die Sugdenschen Parachorwerte bei einer Reihe untersuchter Azidoverbindungen nur mit der Curtiusschen Ringformel $\text{R}-\text{N} \begin{smallmatrix} \diagup \text{N} \\ \diagdown \text{N} \end{smallmatrix}$ aufs beste in Einklang stehen, die, in letzter

¹⁾ H. Lindemann u. H. Thiele, Ber. 61, 1529 (1928).

Zeit größtenteils aufgegeben, damit endgültig sichergestellt ist. Überdies steht die lange bevorzugte Angeli-Thielesche Formulierung der Azidogruppe und ebenso der Diazogruppe in ihrer klassischen Form $R-N=N\equiv N$ bzw. $R-CH=N\equiv N$ nicht im Einklang mit der bewährten Oktetttheorie von Lewis und Langmuir, die allerdings unter Modifizierung der Angeli-Thieleschen Auffassung zwei weitere offene Formeln



zuläßt, für die die Parachorwerte im Falle der untersuchten Azide aber durchwegs höher als die gefundenen sind. Höchstwahrscheinlich wird eine analoge Untersuchung auch in der Reihe der aliphatischen Diazoverbindungen möglicherweise mit gewissen Einschränkungen die Ringformel sicherstellen.¹⁾ Die weitgehende Übereinstimmung beider Körperklassen läßt das erwarten. Die elektronentheoretische Formulierung der Diazoverbindungen in der Ringformel schließt aber ohne weiteres optische Aktivität bei aliphatischen Diazokörpern²⁾ aus. Eine solche wäre nur bei einer der beiden erwähnten offenen Formulierungen (III) möglich. Es würde sich um dieselbe Elektronenisomerie handeln, wie sie von Philipps und Mitarbeitern bei den Toluolsulfinsäureestern und den Sulfoxyden aufgefunden wurde.³⁾ Die Unstimmigkeit, die sich, falls die Parachorwerte der Ringformel entsprechen, durch den allerdings unter den schwierigsten Verhältnissen geführten Nachweis der optischen Aktivität der aliphatischen Diazokörper ergibt, wäre noch zu beseitigen.

Andererseits bestehen bekanntlich berechnigte Gründe, den Azido- und Diazoverbindungen bei ihren Reaktionen eine

¹⁾ Wir haben uns erst kürzlich und zwar vor dem Bekanntwerden der Arbeit von Lindemann und Thiele auf Grund unserer Erfahrung zur Ringformel bekannt. Dies. Journ. [2] 119, 174, Anm. 4 (1928).

³⁾ P. A. Levene u. L. A. Mikesku, Journ. Biol. Chem. 45, 593 (1920/21); 52, 499 (1922; 54, 101 (1922); 55, 800 (1923); C. S. Marvel u. W. A. Noyes, Am. Soc. 42, 2259 (1920); H. M. Chiles u. W. A. Noyes, Am. Soc. 44, 1798 (1922); F. E. Kendall u. W. A. Noyes, Am. Soc. 48, 2404 (1926).

⁹ Journ. Chem. Soc. London 127, 2552 (1925); 1927, 1798.

offene Formel zuzugestehen. Die Verbindungen besitzen, wie es im Falle der Azide mit Sicherheit gezeigt wurde, wohl beide Male die Ringformel, reagieren aber zweifellos in ihren tautomeren Formen. Sprechen die Parachorwerte der aliphatischen Diazoverbindungen zugunsten eines Gleichgewichts von Desmotropen im Sinne von Ring- und Kettenformel, dann wäre auch die erwähnte Unstimmigkeit beseitigt.

Bradley und Robinson¹⁾ diskutieren neuerdings die Reaktionen der aliphatischen Diazoverbindungen unter Zugrundelegung einer der beiden offenen elektronentheoretischen Formulierungen (IV). Sie benutzen dabei u. a. offenbar die Auffassung von H. Staudinger, nach dem die Reaktionen der Azene (vgl. Anm. 1 S. 93) grundsätzlich von zweierlei Art wären, entweder Reaktionen am endständigen N-Atom (Grignardreagens, Phosphine) oder Reaktionen, in denen sich das erste und dritte Glied der Kette betätigt (Anlagerung an ungesättigte Verbindungen, Reaktion mit Körpern vom Typus HR, mit Halogenen usw.). Es ist ein Vorzug ihrer Auffassung, daß sie schließlich auch Reaktionsweisen zu erklären imstande ist, die nicht in die beiden Staudingerschen Reaktionsschemata eingereiht werden können. Die von H. Staudinger betonte Tatsache, daß nur im zweiten Falle die Natur des Substituenten der Diazo-Gruppe bzw. der Azidogruppe einen ausschlaggebenden Einfluß hat, erhält durch die Ausführungen Bradleys und Robinsons einen tieferen Sinn. Da ihre Annahmen auch auf die reagierende Azidogruppe in einfacher Weise zu übertragen sind, gilt dasselbe für unsere auf S. 113 gepflogenen Ausführungen, die bei der Fülle des untersuchten Materials Regeln bereits erkennen lassen. Es wird notwendig sein, noch zahlreiche Lücken zu füllen, um eindeutige Beziehungen aufzudecken, bevor in die Diskussion des Gegenstandes eingetreten werden kann.

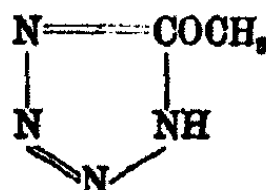
C. Starre Azide und Azokörper

Th. Curtius und Mitarbeiter haben wiederholt versucht, eine Anlagerung von Aziden bzw. Azidresten an die Azo-Gruppe zu erzielen. Th. Curtius und W. Sieber²⁾ ließen

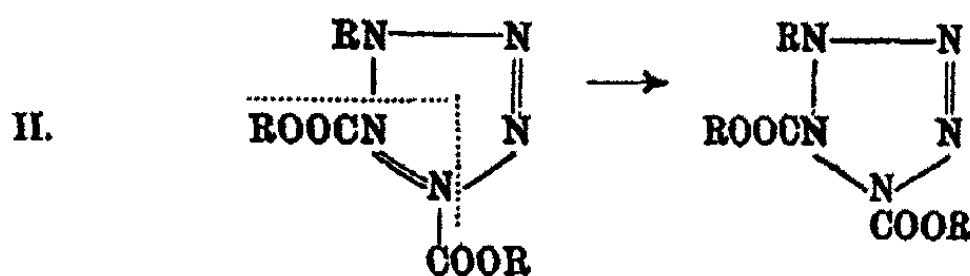
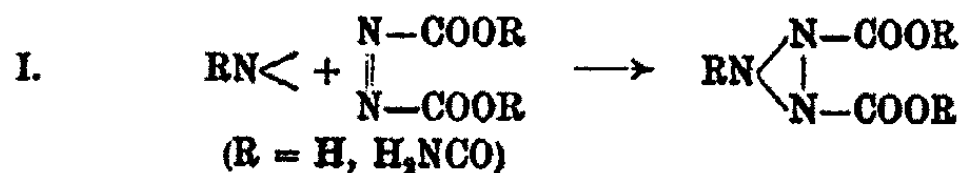
¹⁾ W. Bradley u. R. Robinson, Journ. Chem. Soc. London 1928, 1810.

²⁾ Unveröffentlicht.

Carbaminazid auf Azodicarbonester einwirken, und R. Stollé mit G. Adam¹⁾ und gleichzeitig W. Klavehn brachten Stickstoffwasserstoff mit jenem Ester in Reaktion. In diesen beiden Fällen reagiert jedoch die angewandte Azoverbindung in Form von Bruchstücken. Carbaminazid ergab neben eigenen Zersetzungsprodukten u. a. Allophansäureester, $\text{NH}_2\text{CONHCOOR}$. Stickstoffwasserstoff lieferte in komplizierter Reaktion Methoxy-5-tetrazol



und Iminodicarbonsäureester, $\text{NH}(\text{COOR})_2$. In keinem Falle traten neu gebildete Stickstoff-Stickstoffbindungen zutage. Eine theoretisch erwägare Bildung von Triimin- (I) bzw. Pentazol-derivaten (II) läßt sich somit nicht verwirklichen.



Im Gegensatz hierzu führte die Einwirkung von aliphatischen Diazoverbindungen auf Azokörper²⁾, wie Azodicarbonester, Azodibenzoyl und Tetrazin, wofür bei der Analogie aliphatischer Diazoverbindungen mit Aziden (vgl. o.) die Gleichungen (I) und (II) in entsprechend abgeänderter Form ($\text{RCH} <$ und RCHN_2 an Stelle von $\text{RN} <$ und RN_2) zu gelten hätten, nach (I) zu Derivaten des hypothetischen Hydrazimethylens, während andererseits die zunächst zweifellos gebildeten Fünfringe, Tetrazolkörper (II), nicht isoliert werden konnten.

Aussichtsreicher war dem Verfasser der Versuch erschienen, Azidmoleküle gegenseitig vermittelt ihrer Azidogruppen alka-

¹⁾ R. Stollé u. G. Adam, Ber. 57, 1656 (1924).

²⁾ E. Müller, Ber. 47, 3001—3023 (1914); H. Staudinger und Alice Gaule, Ber. 49, 1901 (1916).

118 A. Bertho: Reaktionen der starren Azide

lisch zu kondensieren und so eventuell ein Analogon zur bekannten Kondensation von Diazoessigester¹⁾ durch Alkalien zu dessen dimolekularen Derivaten, Abkömmlingen des Tetrazins, zu schaffen. Eine Kondensation gelang tatsächlich, wenn auch nur in untergeordnetem Maße, mit dem nur schwer verseifbaren Phenylazid.²⁾ Die eingehende Untersuchung des entstandenen Kondensationsprodukts zeigte jedoch, daß eine Reaktion im beabsichtigten Sinne nicht eingetreten war.

¹⁾ Th. Curtius, A. Darapsky u. E. Müller, Zusammenfassender Bericht, Ber. 41, 8161 (1908).

²⁾ Vgl. Anm. 8 S. 111.

Mitteilung aus dem Laboratorium für angew. Chemie
und Pharmazie der Universität Leipzig

Untersuchungen in der Mono- und Sesquiterpenreihe

Von

Ernst Deussen

4. Abhandlung, bzw. 9. über den gleichen Gegenstand¹⁾

I. Zur Kenntnis des westindischen Sandelholzöles

(Mitbearbeitet von A. Awramoff)

(Eingegangen am 6. August 1928)

Vor längerer Zeit wurde die Zusammensetzung des westindischen Sandelholzöles von H. v. Soden und Rojahn²⁾ und vom Verf.³⁾ in den Hauptzügen ermittelt. Danach besteht das Öl aus einem Gemische von Sesquiterpenen und Sesquiterpenalkoholen; der Gehalt an Sesquiterpenen beträgt 30—40 %, sie enthalten mindestens zwei isomere Kohlenwasserstoffe, von denen der eine, schwach linksdrehend, bei annähernd 140° unter 26 mm Druck übergeht, die Dichte 0,902_{15°} hat und 1912 von mir als β -Caryophyllen identifiziert wurde⁴⁾, während der andere Kohlenwasserstoff wesentlich andere physikalische Daten besitzt, nämlich: Sdp.₂₆ = 153—154°, d_{15°} = 0,9247, α = +50°, n_D = 1,5108, MR. = 66,07, ber. f. C₁₅H₂₄ F² = 66,15. Dieser letztere Kohlenwasserstoff gab, in der bekannten Weise mit HCl-Gas behandelt, das bei 117—118° schmelzende l-Cadinendihydrochlorid, aus dem durch Abspalten von HCl das l-Cadinen entsteht. Wir erhalten also aus dem d-Cadinen des westindischen Sandelholzöles nur linksdrehende Derivate.

¹⁾ Ann. Chem. 356, 1 (1907); 359, 245 (1908); 369, 41 (1909); 374, 105 (1910); 388, 186 (1912); dies. Journ. [2] 90, 318 (1914); 114, 63 (1926); 117, 273 (1927).

²⁾ Pharm. Ztg. 45, 229 und 878 (1900).

³⁾ Arch. d. Pharm. 238, 149 (1900) und 240, 288 (1902).

⁴⁾ Ann. Chem. 388, 144 (1912).

Den Hauptbestandteil des Öles machen die Sesquiterpenalkohole aus, die H. v. Soden zusammen mit Rojahn durch häufige fraktionierte Destillation in zwei Anteile zerlegen konnte, von denen der höher siedende an Menge überwiegt und folgende Daten besitzt: $\text{Sdp}_{760} = 299^\circ$, $d_{15}^\circ = 0,987$, $\alpha = +36^\circ$; die Zusammensetzung wurde zu $\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{OH}$ ermittelt. Mit wasserentziehenden Mitteln, wie Mineralsäuren usw., ging dieser Alkohol in ein Sesquiterpen über. Die Verbindung $\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{OH}$ wurde Amyrol genannt. Was den zweiten, niedriger siedenden Alkohol anlangt, so scheint er nach H. v. Soden und Rojahn optisch inaktiv zu sein und die Zusammensetzung $\text{C}_{15}\text{H}_{28}\text{OH}$ zu haben. Nähere Angaben über die physikalischen Daten wurden nicht gemacht, da er in reiner Form noch nicht erhalten werden konnte. Die Fraktion, die diesen Alkohol enthielt, drehte nur noch schwach rechts, spaltete mit sauren Agentien leicht Wasser ab und lieferte hierbei einen mit l-Cadinen vermutlich identischen Kohlenwasserstoff. Mit Essigsäureanhydrid trat nur eine unvollkommene Veresterung ein. Die Sesquiterpenalkohole des westindischen Sandelholzöles sind nach Ansicht H. v. Sodens und Rojahns entweder sekundärer oder tertiärer Natur. Aus den alkoholischen Verseifungslaugen des Öles gelang es den beiden Forschern, in prozentual geringen Mengen eine bei 117° schmelzende farblose Substanz, Amyrolin genannt, von der Zusammensetzung $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}_3$ abzuscheiden. Die bemerkenswerteste Eigenschaft dieser Verbindung ist wohl die, daß sie sich in heißem Alkohol mit schwach blauer Fluorescenz löst.

Nach dem vorliegenden Untersuchungsmateriale schien es von Interesse zu prüfen, inwieweit das in dem westindischen Sandelholzöle enthaltene d-Cadinen in seinem chemischen Verhalten mit dem so vielfach untersuchten l-Cadinen übereinstimmt. Ein erheblich größeres Interesse beanspruchten die alkoholischen Bestandteile des Öles, insbesondere das Amyrol, das in überwiegender Menge darin enthalten ist. Zwei Fragen waren nach Möglichkeit zu klären: 1. steht das Amyrol in genetischen Beziehungen zum Cadinentypus und 2. ist das Amyrol zu den Cadinolen von der Konstitution, wie sie Ruzicka für diese Alkohole aufgestellt hat, zu rechnen?

Versuchstell

Für die folgenden Versuche standen uns zur Verfügung ein Posten westindisches Sandelholzöl von der Firma Heine & Cie.-Leipzig ($d_{20} = 0,958$, $\alpha = +26,86^\circ$) und ein größeres Quantum Amyrolfraktion (Sdp.₄₋₅ 140—150°, $d_{20} = 0,9646$, $\alpha = +25,06^\circ$) von der Firma Schimmel & Cie.-Miltitz; meinen verbindlichsten Dank für die Überlassung des Materials!

A. Über das d-Cadinen

Die sesquiterpenhaltigen Anteile des nach H. v. Soden verseiften westindischen Sandelholzöles wurden einer nochmaligen fraktionierten Destillation im Vakuum unterworfen. Um beigemengtes Amyrol zu entfernen, genügt nicht die Destillation über metallisches Natrium, da der Alkohol wie scheint unter diesen Bedingungen nicht angegriffen wird, sondern man muß metallisches Kalium anwenden. Wir erhielten schließlich folgende zwei Fraktionen:

1. Sdp._{10,5} 131—133,5°, $d_{15,5} = 0,9161$, $\alpha = +81,6^\circ$, $n_{D_{15,5}} = 1,50794$, MR. = 66,60, ber. f. $C_{15}H_{24}$ $\bar{r}^3 = 66,15$.
2. Sdp.₁₀ 133—140°, $d_{15,5} = 0,9260$, $\alpha = +88,72^\circ$, $n_{D_{15,5}} = 1,50984$, MR. = 65,82, ber. f. $C_{15}H_{24}$ $\bar{r}^3 = 66,15$.

Um diese d-cadinenhaltigen Fraktionen noch weiter zu reinigen, hätte es einer weit größeren Menge Ausgangsmaterials und einer 20 maligen Fraktionierung bedurft. 1912¹⁾ gelangte ich auf diese Weise zu einem d-Cadinen mit einem $\alpha = +50^\circ$, das die Mol.-Refraktion von 66,07 zeigte. Die folgenden Versuche wurden mit den beiden angegebenen Cadinenfraktionen angestellt.

Dehydrierung mit Schwefel

10 g d-Cadinen wurden nach der Vorschrift von Ruzicka mit 5 g Schwefel behandelt und in der übliche Weise weiter verarbeitet. Wir erhielten ein bei 159—163₁₅° übergehendes farbloses Öl, dessen Elementaranalyse auf $C_{15}H_{18}$ stimmende Werte lieferte: gef. 90,45% C und 9,25% H, ber. f. $C_{15}H_{18}$ 90,90% C und 9,09% H. Die physikalischen Daten waren: $d_{15} = 0,9790$, $\alpha = 0^\circ$, $n_{D_{15}} = 1,5851$, MR. = 67,60, ber. f.

¹⁾ Arch. d. Pharm. 240, 291 (1902).

$C_{15}H_{18} \bar{f}^6 = 67,73$. Zur weiteren Identifizierung dieses Kohlenwasserstoffs wurden das Pikrat und das Styphnat dargestellt: Schmp. des Pikrats $114,5^\circ$ (Cadalinpikrat: 115°) und Schmp. des Styphnats 138° (Cadalinstyphnat: 138°). Es handelt sich demnach um das von Ruzicka beschriebene Cadalinpikrat bzw. -styphnat. Elementaranalysen bestätigen den Befund.

Katalytische Hydrierung mit Platinschwarz

4,410 g d-Cadinen, gelöst in 20 ccm 96 prozent. Alkohol, wurden mit gereinigtem Wasserstoff und 0,75 g Pt-Katalysator [nach Willstätter-Fokin hergestellt¹⁾] in einer Paalschen Schüttelente behandelt. Für die Aufnahme von 4 Atomen H berechnen sich 889,93 ccm (auf 0° und 760 mm reduziert); aufgenommen wurden 884,67 ccm H (auf 0° und 760 mm red.). Nach Abdunsten des Lösungsmittels wurde das Hydrierungsprodukt im Vakuum destilliert: Sdp.₁₄ $135-137^\circ$.

0,1768 g gaben 0,5622 g CO_2 und 0,2106 g H_2O .

Berechnet für $C_{15}H_{22}$:		Gefunden:
C	86,58	86,72 %
H	13,46	13,38 „

$d_{10,2^\circ} = 0,88736$, $\alpha = -10,07^\circ$, $n_{D,14,2^\circ} = 1,48157$, MR. = 66,78, ber. f. $C_{15}H_{22} = 67,06$.

Vor längerer Zeit haben Semmler und Jonas²⁾ Tetrahydrocadinene beschrieben, die aus verschiedenen Ausgangsmaterialien und auf verschiedene Weise gewonnen wurden. In der folgenden Tabelle sind die wichtigeren Daten zusammengestellt.

Tetrahydrocadinen (Darstellung)	Sdp. ₁₀	d	α	n_D	MR.	
					gef.	ber.
1. Mit H + Pt hydriertes l-Cadinen (aus l-Cad.dihydrochl. nach Abspaltung von HCl)	125—128°	0,8898 _{20,5°}	-20°	1,48045 _{20,5°}	66,92	66,94

¹⁾ Ber. 45, 1472 (1912); 54, 122 (1921).

²⁾ Ber. 47, 2075 (1914).

Tetrahydrocadinen (Darstellung)	Sdp. ₁₀	d	α	n _D	MR.	
					gef.	ber.
2. Mit H + Pt hydriertes 1-Cadinen (aus Cadinol durch Abspalt. von H ₂ O)	125—128°	0,8846 _{18,5°}	—15°	1,48221 _{18,5°}	67,06	66,94
8. Aus 1-Cadin.-dihydrochl. mit Na + Alkohol	125—128°	0,8827 _{21,5°}	—52°	1,48094 _{21,5°}	67,04	66,94

Das von uns dargestellte Tetrahydrocadinen zeigt in seinen Eigenschaften gute Übereinstimmung mit den von Semmler und Jonas unter 1, 2 und 3 genannten Hydrierungsprodukten; das einzige Bemerkenswerte ist, daß das durch Einwirkung von Na + Alkohol auf 1-Cadinendihydrochlorid gewonnene Tetrahydrocadinen die hohe Drehung von $\alpha = -52^\circ$ besitzt.

B. Über das Amyrol

Die von Schimmel & Cie. zur Verfügung gestellte Amyrolfraktion war von der Firma durch Verseifung von Amyrolin usw. befreit worden und wurde von uns durch Vakuumdestillation in vier Anteile zerlegt; unter Weglassung der niedrigst siedenden Fraktion wurden die übrigen zusammen nochmals destilliert.

Fraktion	Sdp. ₁₆	d _{22°}	α	Menge
1.	159—160°	0,962	+26,30°	8 g
2.	160°	0,963	+22,96°	59,5 g
3.	160°	0,972	+26,97°	78,7 g
4.	160—162°	0,969	+28,00°	15,2 g
5.	162—164°	0,971	+31,72°	5,5 g
6.	164—167°	0,968	+29,12°	5 g

Die α -Werte zeigen, wie aus der Tabelle ersichtlich, einen unregelmäßigen Verlauf. Wenn man berücksichtigt, daß das Amyrolgemisch nach den Untersuchungen von H. v. Soden und Rojahn in großen Mengen den rechtsdrehenden Alkohol C₁₅H₂₅OH enthält und in geringen Mengen den niedrig siedenden Alkohol, dem diese Forscher die Zusammensetzung C₁₅H₂₃OH und optische Inaktivität zuschreiben, wenn man ferner bedenkt, daß in der Schimmelschen Amyrolfraktion

mindestens drei Bestandteile in verschiedenem Mengenverhältnisse und von verschiedenem Drehungsvermögen enthalten sein müssen: 1. geringe Mengen des stark nach rechts drehenden Cadinens, 2. der an Menge zurücktretende, vermutlich inaktive Begleiter des Amyrols und 3. der Hauptbestandteil Amyrol ($d = 0,987_{15}^{\circ}$, $\alpha = +86^{\circ}$ nach H. v. Soden und Rojahn), so ist klar, daß eine 2—3 mal durchgeführte Fraktionierung eines solchen Gemisches und eine schließliche Zerlegung in 6 Fraktionen keinen genügenden Einblick in die Zusammensetzung der Sesquiterpenverbindungen gibt (vgl. hierzu die weiter unten angeführten Arbeiten von Ruzicka-Huyzer, Chapman und Henderson!). Einen Einblick bekommen wir durch die C- und H-Bestimmung, die mit den obigen 6 Fraktionen ausgeführt wurde.

Fraktion 1.	0,0986 g	gaben	0,81010 g	CO ₂	und	0,1025 g	H ₂ O.
„ 2.	0,0880 g	„	0,2528 g	CO ₂	„	0,0872 g	H ₂ O.
„ 3.	0,0958 g	„	0,2876 g	CO ₂	„	0,0994 g	H ₂ O.
„ 4.	0,1266 g	„	0,8804 g	CO ₂	„	0,1815 g	H ₂ O.
„ 5.	0,0976 g	„	0,2929 g	CO ₂	„	0,1016 g	H ₂ O.
„ 6.	0,0782 g	„	0,2846 g	CO ₂	„	0,0816 g	H ₂ O.

Berechnet für

	C ₁₅ H ₂₆ O:	C ₁₅ H ₂₄ O:	C ₁₅ H ₂₂ :
C	81,08	81,81	88,25 %
H	11,71	10,90	11,76 „

Gefunden:

Fraktion:	1	2	3	4	5	6
C	89,25	88,07	81,87	81,90	81,85	81,80 %
H	11,64	11,75	11,61	11,62	11,65	11,68 „

Wie oben erwähnt, besteht das Amyrolgemisch nach H. v. Soden und Rojahn zum größeren Teile aus dem Alkohol C₁₅H₂₅OH und zum kleineren Teile aus einem Alkohol, dessen Zusammensetzung zu C₁₅H₂₃OH angenommen wurde. Die C-Werte der 1. und 2. Fraktion weisen auf eine geringe Beimengung eines Sesquiterperpens, und zwar des Cadinens hin. Auffällig ist, daß die C-Werte der 3. Fraktion bis zur letzten, der 6., mehr für die Anwesenheit eines Alkohols C₁₅H₂₅OH mit einem C-Gehalt von 81,81% sprechen. Dem widersprechen aber die für H gefundenen Zahlen, die im Durchschnitt 11,64% betragen, während sich für C₁₅H₂₃OH 10,90% und für C₁₅H₂₅OH 11,71% berechnen. Es ist dies wohl so zu erklären, daß die

beiden ziemlich dickflüssigen Alkohole, deren Siedepunkte nicht allzusehr voneinander verschieden sind, sich durch eine dreimalige Fraktionierung nur unvollkommen trennen lassen.

Mit der 3. Fraktion ($\alpha = +26,97^\circ$) der obigen Tabelle wurden die im folgenden beschriebenen Versuche angestellt.

Dehydrierung mit Schwefel

10 g der 3. Amyrolfraktion wurden mit 5 g Schwefel sechs Stunden in der Weise erhitzt, daß die Temperatur von 200° an bis 265° allmählich gesteigert wurde. Bei 105° setzte schon eine ziemlich heftige Reaktion ein. Das Aufspritzen des Reaktionsgemisches war noch nach 6 stündiger Erhitzung zu bemerken. Die dunkelgefärbte Masse wurde im Vakuum destilliert, wobei ein grünlichblaues Öl übergang. Nach zweimaliger Rektifizierung über Natrium wurde eine farblose Flüssigkeit erhalten. Sdp_{15} $159,5\text{--}164^\circ$.

0,1828 g gaben 0,4412 g CO_2 und 0,1089 g H_2O .

Berechnet für $\text{C}_{15}\text{H}_{18}$:

C	90,90
H	9,09

Gefunden:

90,62 %
9,18 „

Die physikalischen Daten des Dehydrierungsproduktes waren: $d_{15}^\circ = 0,9781$, $\alpha = 0^\circ$, $n_{D_{20}}^\circ = 1,5850$, $\text{MR.} = 67,85$, ber. f. $\text{C}_{15}\text{H}_{18}$ $[\eta]^\circ = 67,73$. Durch Darstellung des Pikrats wurde die Identität mit Cadalinpikrat sichergestellt. Die C- und H-Bestimmung des Pikrats lieferte folgende Werte:

0,1746 g gaben 0,8766 g CO_2 und 0,0787 g H_2O .

Berechnet für $\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{O}_7\text{N}_3$:

C	59,02
H	4,92

Gefunden:

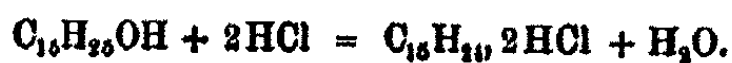
58,82 %
5,05 „

Demnach war durch die Einwirkung von Schwefel auf Amyrol Cadalin entstanden.

Einwirkung von Salzsäuregas

Die ätherische Lösung von einigen Gramm der 3. Amyrolfraktion wurde in der Kälte mit trockenem Salzsäuregas behandelt. Die Aufarbeitung des Anlagerungsproduktes geschah in der üblichen Weise. Durch dessen Umkrystallisieren aus Essigester wurden weiße Nadeln vom Schmp. 117° erhalten,

die mit l-Cadinendihydrochlorid keine Schmelzpunktserniedrigung gaben; auch die Cl-Analyse zeigte, daß es sich um eine Verbindung $C_{15}H_{24} \cdot 2HCl$ handelte. Die Einwirkung von Salzsäuregas auf Amyrol ist so zu formulieren:



Esterifizierungsversuche

Da die Versuche so gut wie negativ verlaufen sind, genügt eine kurze Schilderung.

Bemerkenswert ist, daß metallisches Natrium in Pulverform auf Amyrol, in trockenem Xylol gelöst, nicht einwirkt, dagegen Kalium. Das entstandene Amyrolkalium wurde aus der Xylollösung durch absoluten Äther gefällt, die Fällung mit Äther ausgewaschen und im Vakuumexsiccator getrocknet. Das Kaliumamyrolat stellt ein gelbes, mikrokristallinisches Pulver dar, das bei Abschluß von Feuchtigkeit lange haltbar ist. Durch Umkristallisieren läßt es sich nicht reinigen.

0,0680 g gaben 0,0642 g K_2SO_4 .

Berechnet für $C_{15}H_{22}OK$: $C_{15}H_{22}OK$: Gefunden:			
K	17,61	17,77	21,18 %

Beim Erhitzen dieses Kaliumamyrolats (0,8 g) mit Jodmethyl (0,5 g) in wasserfreiem Xylol auf 100° trat Umsetzung ein; Jodkalium schied sich aus. Mit größeren Mengen konnte dieser Versuch leider nicht durchgeführt werden.

Wurde Amyrol bei Abschluß von Feuchtigkeit mit Carbanil zusammengebracht, so bildete sich nach kurzer Zeit schon Diphenylharnstoff. Es hatte sich demnach 1 Mol. H_2O aus dem Amyrol ausgeschieden.

Die Einwirkung von Benzoylchlorid auf Amyrol wurde in der Einhornschen Modifikation durchgeführt. 2 g Amyrol wurden in 10 g trockenem Pyridin gelöst und bei 0° mit 2 g Benzoylchlorid, das mit Chloroform verdünnt war, tropfenweise versetzt. Unter Rotfärbung der Flüssigkeit setzte eine kristallinische Ausscheidung ein. Nach 24 stündigem Stehen der Mischung bei Zimmertemperatur wurde vorsichtig verdünnte Schwefelsäure zugesetzt; der kristallinische Niederschlag verschwand, dafür schied sich ein bräunliches Öl aus, das mit Äther aufgenommen wurde. Die getrocknete Ätherlösung

wurde vom Äther befreit und der Rückstand im Vakuum destilliert, wobei ein dünnflüssiges Öl nebst farblosen Krystallnadelchen überging. Die Krystalle erwiesen sich als reine Benzoesäure. Der flüssige Anteil hatte den Sdp.₁₂ 130–132° und bestand nach der Elementaranalyse aus einem Sesquiterpen (gef. 88,05% C und 11,90% H, ber. f. C₁₅H₂₄ 88,16% C und 11,84% H).

Aus dem Amyrol hatte sich unter Wasserabspaltung ein Sesquiterpen C₁₅H₂₄ gebildet.

Bei der Umsetzung des Amyrols mit Benzoylchlorid nach der Vorschrift von Ruzicka-Stoll ließen sich geringe Mengen eines Benzoesäureesters nachweisen.

Zu einer Lösung von 20 g Amyrol in 20 g wasserfreiem Xylol wurden 2,5 g gepulvertes Natrium gegeben. Sichtbare Wasserstoffentwicklung trat nicht ein. Die Mischung wurde auf 80° und schließlich auf etwa 155° erhitzt. Darauf wurden der auf 0° abgekühlten Mischung 5 g Benzylchlorid zugegeben. Nach einiger Zeit wurde das Ganze 2 Stdn. auf 100° erhitzt und nach dem Erkalten mit Sodalösung und dann mit Wasser bis zur neutralen Reaktion durchgeschüttelt. Nach der üblichen Reinigung des Umsetzungsproduktes wurde es im Vakuum destilliert.

Fraktion	Siedetemp. bei 6 mm
1.	112–120°, hellgrünes Öl, mit Krystallen durchsetzt
2.	120–140°, dunkelgrünes Öl
3.	140–200°

0,1258 g der 2. Fraktion gaben 0,4028 g CO₂ und 0,1806 g H₂O.
0,0798 g „ 3. „ „ 0,2274 g CO₂ „ 0,0524 g H₂O.

	Berechnet für				Gefunden:	
	C ₁₅ H ₂₂ OH	C ₁₅ H ₂₄	C ₁₅ H ₂₂ COOC ₆ H ₅	C ₆ H ₅ CCH	2. Fr.	3. Fr.
C	81,08	88,16	80,98	68,85	85,84	77,72 %
H	11,71	11,84	9,20	4,91	11,62	7,85 „

Die Analysenwerte der 2. Fraktion lassen auf ein Gemisch von einem Kohlenwasserstoff C₁₅H₂₄ mit Amyrol schließen, die der 3. Fraktion auf ein Gemisch von Amyrolbenzoat mit Benzoesäure. Für die Bildung eines Benzoats spricht folgender Versuch. Zu 0,5292 g der 3. Fraktion wurden 5,29 ccm alkoholische n/1-KOH gegeben, die Mischung wurde 1/2 Stunde unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten hatte

sich das Reaktionsgemisch in einen Krystallbrei verwandelt. Beim Zurücktitrieren mit $n/1\text{-HCl}$ wurde ein Verbrauch von 2,68 cem $n/1\text{-KOH} = 0,1539\text{ g KOH}$ ermittelt. 0,5292 g Benzoesäure erfordern 0,2434 g KOH, Amyrolbenzoat 0,09107 g KOH; gefunden wurden 0,1539 g KOH. Daraus darf man schließen, daß in der 3. Fraktion ein Gemisch von Amyrolbenzoat mit freier Benzoesäure vorlag.

Versuche, Amyrol mit $m\text{-Nitrobenzoylchlorid}$ zu verestern, mißlingen; es bildete sich $m\text{-Nitrobenzoesäure}$ (Schmp. $140,5^\circ$). Wider Erwarten versagte auch die Wienhaussche Methode¹⁾, Amyrol mit trockener Chromsäure und trockenem Tetrachlorkohlenstoff oder Petroläther in Umsetzung zu bringen. Trotz verschiedenster Variierung der Versuchsanordnung war es uns nicht möglich, eine Esterbildung festzustellen, auch nicht bei Anwendung von reinstem $\alpha\text{-Amyrol}$ mit $\alpha = +56,08^\circ$ (vgl. später!). Das gleiche Verhalten zeigt auch der $\alpha\text{-Isocaryophyllenalkohol}$ (Schmp. $116\text{—}117^\circ$), wie ich in Gemeinschaft mit Herrn Schwechten feststellen konnte.²⁾

Wurde Amyrol nach dem Vorgange von Semmler mit Zinkstaub in der Bombe bei Temperaturen von 100° bis etwa 160° ansteigend erhitzt, so war kaum eine Einwirkung zu erkennen. Erhöhten wir die Temperatur allmählich auf 220° , so trat Wasserabspaltung ein. Nach der üblichen Aufarbeitung des Bombeninhaltes wurde das Reaktionsprodukt im Vakuum destilliert.

1. Fraktion: $136\text{—}139^\circ_{16}$ Vorlauf
2. „ : $139\text{—}141^\circ_{16}$ Hauptmenge

0,1026 g der 2. Fraktion gaben 0,3310 g CO_2 und 0,1106 g H_2O .

	Berechnet für $\text{C}_{15}\text{H}_{24}$	$\text{C}_{15}\text{H}_{22}$	Gefunden:
C	88,16	87,87	87,98 %
H	11,84	12,62	12,06 „

Wurde in die ätherische Lösung dieses Kohlenwasserstoffs in der bekannten Weise Salzsäuregas eingeleitet, so erhielten wir Krystalle vom Schmp. 117° , die mit $l\text{-Cadinendihydrochlorid}$ identisch waren. Aus Amyrol hatte sich also durch Einwirkung von Zinkstaub unter Wasserabspaltung Cadinen gebildet.

¹⁾ Ber. 47, 322 (1914); 56, 1648 (1923).

²⁾ Dies. Journ. [2] 114, 121 (1926).

Ganz ähnlich verhielt sich Amyrol gegen 85% Ameisensäure.

5 g Amyrol wurden mit 10 g dieser Säure $\frac{1}{2}$ Stunde unter Rückfluß gekocht; das Reaktionsgemisch wurde mit Wasserdampf behandelt und das Destillat ausgeäthert. Nach Waschen der ätherischen Lösung mit Sodalösung, darauf mit Wasser und nach Trocknen mit Natr. sulf. sicc. wurde der Äther verdampft und der hellbräunliche, ölige Rückstand im Vakuum bei 81 mm Druck destilliert:

1. Fraktion: 157—160° Hauptmenge
2. „ : 160—162°
3. „ : 162—164°

Die 1. Fraktion hatte $d_{15}^{\circ} = 0,9192$ und $\alpha = -21,16^{\circ}$. Die Elementaranalyse ergab 88,32% C und 11,90% H (ber. f. $C_{15}H_{24}$ 88,16% C und 11,84% H). Bei der Einwirkung von 85% Ameisensäure auf Amyrol hatte sich also Wasser abgespalten und ein Sesquiterpen $C_{15}H_{24}$ war entstanden.

Im Anschlusse an diese Versuchsreihe mag noch erwähnt werden, daß Amyrol durch Natrium und Amylalkohol bei einer Temperatur, die bis auf 160° gesteigert wurde, unangegriffen blieb, was durch Elementaranalyse kontrolliert wurde.

Trennung des Amyrols in α - und β -Amyrol

α -Amyrol. 30 g Amyrol (Sdp_{15} 160°, $d_{20}^{\circ} = 0,972$, $\alpha = +26,97^{\circ}$; 3. Frakt. der Tab. auf S. 123) wurden in 100 g durch Permanganat gereinigtem Aceton gelöst; es wurde dann so viel Wasser dazugegeben, bis eine Trübung entstand, die durch wenig Aceton wieder beseitigt wurde. Unter Kühlung mit Eis wurde portionsweise die für $3\frac{1}{2}$ Atome Sauerstoff berechnete Menge Kaliumpermanganat, feingepulvert, zugefügt, was ungefähr 15 Stunden in Anspruch nahm. Das Reaktionsgemisch wurde der Wasserdampfdestillation unterworfen, das Destillat unter Zusatz von Kochsalz mit Äther ausgeschüttelt, der Äther getrocknet und dann verdampft. Der zähflüssige Rückstand ging nach zweimaliger Destillation bei 137—138° über: $d_{17,5}^{\circ} = 0,9814$, $\alpha = +56,03^{\circ}$, $n_{D,20}^{\circ} = 1,51147$, MR. = 67,82, ber. f. $C_{15}H_{26}OH$ = 68,13. H. v. Soden fand für das höher siedende Amyrol: $d_{15}^{\circ} = 0,987$ und $\alpha = +36^{\circ}$. Die Werte für d sind nur wenig voneinander verschieden; dagegen ist die

optische Drehung unseres Präparates erheblich höher als die des v. Sodenschen. Den höher siedenden Anteil des Amyrolgemisches wollen wir α -Amyrol nennen.

Hydrierung des α -Amyrols. Da Vorversuche mit Amyrol ergeben hatten, daß die Wasserstoffaufnahme bei Anwendung mit Platinschwarz ziemlich langsam vor sich geht, wurde das nach Paal auf Calciumcarbonat niedergeschlagene Palladium als Katalysator benutzt. Die H-Aufnahme ging zwar auch hier recht langsam von statten, sie ließ sich aber durch mehrmalige Zugabe von frischem Katalysator zu Ende führen.

4,1468 g α -Amyrol ($\alpha = +56,03^\circ$) wurden in alkoholischer Lösung mit gereinigtem Wasserstoff und 6,75 g 0,5 prozent. Pd-Katalysator, die in sechs Portionen zugegeben wurden, in der Paalschen Schüttelente hydriert. Aufgenommen wurden 417,56 ccm Wasserstoff (auf 0° , 760 mm und Trockenheit ber.) nach 89 stündiger Schüttelzeit. Es berechnen sich für 4,1468 g α -Amyrol bei Aufnahme von 2 Atomen H unter den gleichen Bedingungen 418,41 ccm H.

Das Hydrierungsprodukt wurde nach Abdunsten des Alkohols im Vakuum destilliert: Sdp., 134—136°.

0,1546 g gaben 0,4548 g CO_2 und 0,1724 g H_2O .

Berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_{27}\text{OH}$:

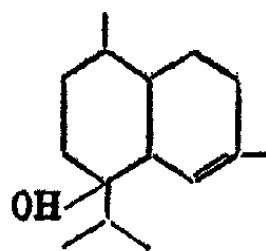
C	80,35
H	12,50

Gefunden:

80,24 %
12,48 „

Es lag demnach ein α -Dihydroamyrol vor; seine physikalischen Daten waren: $d_{16^\circ} = 0,9659$, $\alpha = +1,96^\circ$, $n_{D,16^\circ} = 1,50068$, MR. = 68,29, ber. f. $\text{C}_{16}\text{H}_{27}\text{OH} = 68,59$. Die Daten für α -Amyrol seien hier noch einmal angeführt: Sdp., 137—138°, $d_{17,5^\circ} = 0,9814$, $\alpha = +56,03^\circ$, $n_{D,17,5^\circ} = 1,51147$. Danach liegt der Siedepunkt des α -Diamyrols etwas niedriger als der des α -Amyrols, ferner sind die entsprechenden Werte von d , α und n_D gesunken, die optische Drehung sogar recht erheblich.

Durch die Darstellung des α -Dihydroamyrols ist einwandsfrei nachgewiesen, daß das α -Amyrol eine Doppelbindung besitzt in Übereinstimmung mit den von Ruzicka für die Cadinole aufgestellten Konstitutionsformeln, die für α -Cadinol z. B. ist:



β -Amyrol. 30 g Amyrol, das aus zwei Amyrolfraktionen stammte (Sdp.₁₁ 155,5—157°, $\alpha = +15,4^\circ$ und Sdp.₁₄ 160—162°, $\alpha = +19,55^\circ$), wurden in wässrigem Aceton gelöst. Im Laufe von 15 Stunden wurden 2,7 g gepulvertes Kaliumpermanganat unter Eiskühlung zugegeben. Die Aufarbeitung des Reaktionsproduktes geschah in der oben bei α -Amyrol angegebenen Weise; es wurde zweimal im Vakuum fraktioniert destilliert:

Vorlauf	Siedetemp. ₁₀	α	Menge
1. Fraktion	149,5—150,5°	+ 9,7°	4,6 g
2. „	151—152°	+ 10,7°	8,5 g
Nachlauf und Kolbenrückstand . . . gering			

0,1970 g der 1. Fraktion gaben 0,5892 g CO₂ und 0,2018 g H₂O.

Berechnet für C ₁₅ H ₂₃ OH:	C ₁₅ H ₂₃ OH:	Gefunden:
C	81,81	81,57 %
H	10,90	11,71 „

Es lag demnach ein mit etwas α -Amyrol verunreinigter β -Amyrol, C₁₅H₂₃OH, vor. Die physikalischen Daten dieses β -Amyrols waren: $d_{16,5^\circ} = 0,9468$, $\alpha = +9,7^\circ$, $n_{D,15,5^\circ} = 1,50158$, MR. = 68,56, ber. f. C₁₅H₂₃OH¹⁾ = 67,66.

Anhang. Nach Beendigung des experimentellen Teiles vorstehender Untersuchungen, deren Veröffentlichung sich aus äußeren Gründen verzögert hat, erschien in einer wenig zugänglichen Zeitschrift eine Arbeit von Ruzicka und Huyzer¹⁾, die sich mit den alkoholischen Bestandteilen des westindischen Sandelholzöles befaßt. Ruzicka und Huyzer zerlegten den von Sesquiterpenen befreiten Nachlauf, der von Schimmel & Cie. geliefert war, in drei annähernd gleich große Fraktionen:

1. Fraktion

Sdp.₇ 152—153°, $d_{16,5^\circ}^{170} = 0,983$, $n_{D,15,5^\circ} = 1,5097$, MR. = 67,57, ber. f. C₁₅H₂₃O¹⁾ = 68,12.

Analysen:

Berechnet für C ₁₅ H ₂₃ O:	Gefunden (Mittelwerte):
C	81,08
H	11,71
	80,65 %
	11,61 „

2. Fraktion

Sdp.₇ 158—165°. Daten wie bei der 1. Fraktion.

¹⁾ Rec. trav. chim. de Pays-Bas 1928, S. 878. Die Einsicht in die Originalabhandlung verdanke ich dem Entgegenkommen von Herrn Prof. Wienhaus.

3. Fraktion

Sdp., 165—175°, $d_{40}^{16} = 0,986$, $n_{D,20} = 1,5070$, MR. = 67,07.

Analysen:

Berechnet für $C_{15}H_{26}O$:		Gefunden (Mittelwerte):
C	81,08	80,82 %
H	11,71	11,59 „

Auf Grund vorstehender Untersuchungen kommen Ruzicka und Huyzer zu folgendem Ergebnisse: „Es liegt also ein nicht ganz reines Gemisch von Sesquiterpenalkoholen vor, denen in der Hauptsache die Formel $C_{15}H_{26}O$ zukommt. Diese Formel wird auch bestätigt durch die Zusammensetzung $C_{15}H_{24}$ des aus den Alkoholen durch Abspaltung hergestellten Sesquiterpens. Der Mol.-Refraktion nach handelt es sich, mindestens zum größten Teile, um bicyclische Alkohole. . . . Beim Erhitzen der 2. Fraktion mit Phtalsäureanhydrid auf 100° und dann auf 120—130° werden nur Spuren Phtalestersäure gebildet, deren weitere Untersuchung wegen der zu geringen Menge nicht möglich war. . . .“ Sie führten die Wasserabspaltung bei der 2. Fraktion mittels Phthalsäureanhydrids bei 160° durch und identifizierten das erhaltene Sesquiterpen durch Darstellung von l-Cadinenhydrochlorid als Cadinen. Sie folgern daraus, daß unter den Sesquiterpenalkoholen des westindischen Sandelholzöles ein Cadinol oder vielleicht ein Gemisch verschiedener Cadinole vorherrscht.

Der Alkohol $C_{15}H_{26}OH$, den Ruzicka und Huyzer aus dem Nachlaufe des westindischen Sandelholzöls fraktioniert haben, ist nach ihren Angaben über Siedepunkt, Molekularrefraktion, C- und H-Gehalt in wenig reiner Form erhalten worden; dies kommt besonders bei der C- und H-Bestimmung der 3. Fraktion zum Ausdruck, die als höchstsiedende — nach den Untersuchungen von H. v. Soden und Rojahn — den Alkohol $C_{15}H_{26}OH$ in etwas reinerer Form enthalten mußte. Der von den letztgenannten Forschern herausgearbeitete Alkohol $C_{15}H_{26}OH$ ist ganz wesentlich reiner als der von Ruzicka und Huyzer beschriebene. Das, was Ruzicka und Huyzer neues bringen, ist die Molekularrefraktion des wenig reinen Alkohols $C_{15}H_{26}OH$ und seine Überführung in das bicyclische l-Cadinen, die H. v. Soden und Rojahn schon andeuteten, aber nicht nachwiesen. Als einen Mangel bei den

Untersuchungen Ruzickas und Huyzers muß ich es bezeichnen, daß sie über die optischen Verhältnisse des von ihnen beschriebenen Alkohols $C_{15}H_{25}OH$ nichts aussagen, wo doch H. v. Soden und Rojahn angeben, daß der Alkohol $C_{15}H_{25}OH$ einen α -Wert von annähernd $+36^\circ$ zeigt, der niedriger siedende Alkohol von der angenommenen Zusammensetzung $C_{15}H_{23}OH$ vermutlich optisch inaktiv ist.¹⁾

Es ist mir eine angenehme Pflicht, der Notgemeinschaft der deutschen Wissenschaft für die Überlassung von Platin und Palladium meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

II. Zur Nomenklatur in der Caryophyllenreihe

Über die Identität des Humulens mit α -Caryophyllen

In Gemeinschaft mit A. Lewinsohn, A. Loesche, A. Klemm und C. Vielitz²⁾ ausgeführte Untersuchungen über das Caryophyllen des Nelkenstiel- und Nelkenblütenöles zeigten, daß die darin enthaltenen Sesquiterpene aus mindestens 2 Isomeren bestehen: dem inaktiven α -Caryophyllen und dem β -Caryophyllen mit einer Drehung $\alpha = -8^\circ$ bis -9° . Durch Vergleichsversuche mit Stiel- und Blütenöl fand Vielitz³⁾, daß das Blütenöl einheitlicher zusammengesetzt ist; es enthält viel mehr β - als α -Caryophyllen. In beiden Ölen kommt in geringen Mengen noch ein 3., stark nach links drehender Sesquiterpenkohlenwasserstoff vor, der beim Stielöl sich in den ersten Fraktionen anreichert, beim Blütenöl in den letzten, also den höchstsiedenden Anteilen. Näheres ist über diese beiden Kohlenwasserstoffe noch nicht bekannt geworden. Zur Identifizierung des α - und β -Caryophyllens haben wir das Nitrosochlorid, Nitrosat und Nitrosit herangezogen, dagegen nicht den sogenannten Caryophyllenalkohol (richtiger Isocaryo-

¹⁾ Bezüglich des Referates der Arbeit von Ruzicka u. Huyzer über das westindische Sandelholzöl im Chem. Zentralbl. 1928 I, 1864 muß hervorgehoben werden, daß die Ausführungen des Referenten so gehalten sind, als ob erstmalig über dies Öl gearbeitet worden ist, was nach dem vorliegenden Materiale nicht der Fall ist.

²⁾ Inaug.-Diss. Leipzig: Lewinsohn 1908, Loesche 1909, Klemm 1909, Vielitz 1912.

³⁾ A. a. O., S. 13.

phyllenalkohol), da es bis jetzt noch nicht sicher festgestellt worden ist, von welchem der beiden Caryophyllene er sich ableitet, vermutlich vom aktiven Kohlenwasserstoffe (siehe später!). Wichtig ist die Tatsache, daß das Nitrosochlorid und das Nitrosat optisch inaktiv sind, das Nitrosit dagegen aktiv ist und in Ligroinlösung das außerordentliche hohe spezifische Drehungsvermögen $[\alpha]_D = +1666^\circ$ besitzt. Im Hinblick auf die weiter unten zu besprechende Arbeit von A. Ch. Chapman möchte ich die bisher noch nicht veröffentlichten Untersuchungsergebnisse meiner Mitarbeiter bei der sorgfältigen und systematischen Fraktionierung der Nelkenölsesquiterpene wiedergeben. Folgende instruktive Tabelle über die Ausbeute an Nitrosochlorid und Nitrosit aus Nelkenstiöllesquiterpenen (nach sechsmaliger Fraktionierung derselben) stellte Herr Lewinsohn¹⁾ auf:

Siedetemp. der Fraktionen	α	Ausbeute in % an	
		Nitrosochlorid	Nitrosit
1. 128—128,5 ₁₇	—21,64°	} ganz gering	0,5
2. 128,5 ₁₇	—21,20°		3,5
3. 130—131 ₁₉	—19,28°	0,3	—
4. 98—99 ₄	—19,20°	2,4	3,6
5. 132—133 ₁₃	—16,96°	2	—
6. 126 ₁₅	—16,75°	—	2,1
7. 125—126 ₁₆	—16,61°	—	2,5
8. 125—126 ₁₆	—16,30°	—	3,8
9. 126,5—128 ₁₆	—15,—°	—	6
10. 133—134 ₁₃	—14,77°	2	6,8
11. 129—130 ₁₅	—12,75°	3,2	12
12. 130 _{15,5}	—10,50°	4,4	10
13. 129—130 ₁₄	—9,62°	4,5	22
14. 129—130 ₁₄	—8,52°	3,7	19,5
15. 130—131 ₁₄	—7,48°	6	18
16. 129—130 ₁₄	—6,92°	11	16,4
17. 130—132 ₁₄	—5,82°	12	15,3
18. 130—132 ₁₆	—5,34°	12,2	14,6
19. 132—134 ₁₆	—4,22°	20,8	8,2

Die Ergebnisse der Lewinsohnschen Tabelle wurden von Herrn Klemm²⁾ an Hand von 40 Fraktionen bestätigt. Er

¹⁾ A. a. O., S. 41 u. 65.

²⁾ A. a. O., S. 21 u. 39.

sowohl wie Herr Lewinsohn fanden, daß in den mittleren Fraktionen mit α = etwa $-8,5^\circ$ bis $-9,5^\circ$ die Ausbeute an Nitrosit am höchsten ist (22—25%), daß dagegen in den höchst-siedenden Fraktionen mit α = $-4,20^\circ$ die Ausbeute an Nitrosochlorid am größten ist (20,8—22,4%). Mit fallendem α -Werte steigen auch die Ausbeuten an Nitrosat, wie aus einer Tabelle von Herrn Loesche¹⁾ hervorgeht, in der Nitrosat mit Nitrosochlorid und Nitrosit bezüglich der Ausbeute verglichen wird:

Fraktion	α	Ausbeute in % an		
		Nitrosat	Nitrosochlorid	Nitrosit
1.	$-16,75^\circ$	0,6	2	2
2.	$-14,77^\circ$	0,8	2	6,8
3.	$-10,80^\circ$	2,2	4,4	10
4.	$-9,82^\circ$	2,9	4,5	22
5.	$-9,12^\circ$	3,8	3,7	19,5
6.	$-8,41^\circ$	3,8	6	18
7.	$-7,80^\circ$	4,6	11	16,4
8.	$-6,21^\circ$	6,9	12	15,3
9.	$-5,15^\circ$	7,4	12,2	14,6
10.	$-4,45^\circ$	8	20	8,2

Die gefundenen Mengen an Nitrosat sind durchgängig kleiner als die an Nitrosochlorid; dies ist darauf zurückzuführen, daß die Anscheidungsbedingungen für das Nitrosat nicht so günstige sind wie für das Nitrosochlorid. Diese beiden Verbindungen geben mit Benzylamin identische Nitrobenzylamine (Schmp. $126-128^\circ$, Lewinsohn, Loesche), deren optische Inaktivität sichergestellt wurde. Während die Inaktivität beim Nitrosochlorid selbst ermittelt werden kann, ist dies beim Nitrosat wegen seiner geringen Löslichkeit in den verschiedenen organischen Solventien nicht möglich; es muß der Umweg über die Nitrobenzylaminbase genommen werden. Da nun, wie schon erwähnt, die Ausbeuten an Nitrosochlorid und Nitrosat mit fallendem α -Werte zunehmen, da ferner die Darstellung dieser beiden Additionsverbindungen bei Temperaturen von -15° bis -20° vorgenommen wird, so ist außer Zweifel, daß das Nitrosochlorid und das Nitrosat sich von

¹⁾ A. s. O., S. 24.

einem inaktiven Caryophyllenkohlenwasserstoffe ableiten, der wegen anhaftenden aktiven Kohlenwasserstoffe durch fraktionierte Destillation nur sehr schwer in völlig inaktive Form gebracht werden kann. Wenn es A. Ch. Chapman¹⁾ nicht gelang, den α -Wert seiner Caryophyllenfraktionen auf -5° bis -4° zu bringen, so lag es vermutlich daran, daß er die höher siedenden Anteile nicht häufig genug durchfraktioniert hat; um dies Ziel zu erreichen, dürfte ein so hohes Vakuum von 3 mm, wie es Chapman anwandte, wohl kaum zweckdienlich sein.

Da Chapman die Sesquiterpene des Nelkenblütenöles benutzte, so ist es angebracht, unsere Ergebnisse bei der Fraktionierung von Caryophyllen aus Blütenöl hier einzufügen. Herr Vielitz²⁾ zerlegte 360 g dieses Kohlenwasserstoffs ($\alpha = -9^{\circ}$) nach zweimaliger sorgfältiger Fraktionierung bei 10 mm Druck in 12 Anteile und bestimmte die Ausbeute davon an Nitrosochlorid und Nitrosit. Die folgende Tabelle (ebenfalls noch nicht veröffentlicht) gibt ein anschauliches Bild über die Ausbeuteverhältnisse im Vergleiche zu den α -Werten der einzelnen Fraktionen.

Siedetemp. der Fraktionen	Menge in g	α	Ausbeute in % an	
			Nitrosochlorid	Nitrosit
1. 115—116 ₁₀ ^o	23	— 7,89 ^o	0,88	20,02
2. 116—117 ₁₀ ^o	29	— 8,18 ^o	1,82	20,24
3. 117 ₁₀ ^o	28	— 8,35 ^o	1,54	19,14
4. 117—118 ₁₀ ^o	25	— 8,75 ^o	4,84	12,54
5. 116 ₁₀ ^o	30	— 8,65 ^o	1,54	20,46
6. 116—117 ₁₀ ^o	29	— 8,90 ^o	2,64	19,86
7. 117—119 ₁₀ ^o	26	— 9,36 ^o	4,62	21,78
8. 117—118 ₁₀ ^o	29	— 8,64 ^o	2,86	19,88
9. 118—119 ₁₀ ^o	30	— 8,75 ^o	4,40	18,10
10. 119—120 ₁₁ ^o	26	— 8,93 ^o	7,70	20,46
11. 120—123 ₁₁ ^o	18	— 9,89 ^o	10,34	18,20
12. 124—138 ₁₁ ^o	12	— 20,25 ^o	12,98	Spuren

Erklärend wegen der Divergenz der Siedetemperaturen sei zugefügt, daß die 12 Fraktionen aus den bei der ersten Destil-

¹⁾ Journ. Chem. Soc. London 1928, S. 785 ff.

²⁾ Inaug.-Diss. Leipzig 1912, S. 11.

lation erhaltenen 6 Fraktionen entstanden sind, von denen je 2 für sich zusammen destilliert wurden. Aus dieser Tabelle ersieht man, daß das Drehungsvermögen der einzelnen Fraktionen nur wenig voneinander verschieden ist; die gleiche Beobachtung machte auch Chapman (vgl. u.). Klar tritt der Unterschied in der Zusammensetzung der verschiedenen Fraktionen zutage. Wie bei den Nelkenstiöllesquiterpenen, so nimmt auch bei den Nelkenblütenöllesquiterpenen mit zunehmender Siedetemperatur die Ausbeute an Nitrosochlorid zu, die an Nitrosit ist dagegen in den höchstsiedenden Fraktionen am geringsten. Als Richtschnur kann nicht das Drehungsvermögen gelten im Gegensatz zu der Fraktionierung der Nelkenstiöllesquiterpene.

Um dem Einwande zu begegnen, daß die erwähnten Versuche 15–20 Jahre zurückliegen und daß die Zusammensetzung der Nelkenöllesquiterpene sich unterdessen geändert haben könnte, hat auf meine Veranlassung Herr Dr. Hacker in dankenswerter Weise es unternommen, Restbestände des von Herrn Vielitz 1912 untersuchten Caryophyllens aus Blütenöl ($\alpha = -9,85^\circ$ und $\alpha = -12,10^\circ$), ferner ein von Schimmel & Cie. 1927 überlassenes Rohcaryophyllen von $\alpha = -7,44^\circ$ auf die Ausbeuten an Nitrosochlorid zu prüfen; ist doch das α -Nitrosochlorid (nach unserer Nomenklatur) diejenige Verbindung, welche bei sachgemäßer Darstellung sich am sichersten quantitativ erfassen läßt. Beide Caryophyllenproben wurden zunächst über Na fraktioniert destilliert.

1. 1912er Probe

Die höchstsiedenden Fraktionen mit $\alpha = -10,78^\circ$ bis $-13,53^\circ$ wurden nochmals über Na destilliert und in 4 Anteile zerlegt; das Weitere ist aus der folgende Tabelle zu entnehmen.

Fraktion	Siedetemp. bei 14 mm	Menge	α	Nitrosochlorid- ausbeute
1.	130–131°	26 g	$-11,11^\circ$	10,8 %
2.	131–132°		$-11,62^\circ$	
3.	132–134°	15 g	$-12,07^\circ$	14,4 %
4.	134–136°	8 g	$-14,04^\circ$	18,9 %

2. 1927er Probe

Auch hier wurden die höchstsiedenden Anteile ($\alpha = -8,12^\circ$ und $-7,78^\circ$) benutzt und in 5 Fraktionen zerlegt.

Fraktion	Siedetemp. bei 12,5 mm	Menge	α	Nitrosochlorid- ausbeute
1.	127°	} 88 g	- 8,97°	—
2.	127—127,5°		- 9,09°	—
3.	127,5—128°		- 9,49°	—
4.	128—128,5°	} 20 g	- 9,52°	—
5.	128,5—131°		- 10,13°	14,4 %

Die 1. Fraktion wurde mit der 2. zusammen und die 3. mit der 4. zusammen über Natrium fraktioniert:

Fraktion 1 + 2			
Fraktion	12 mm Druck	α	Nitrosochloridausbeute
1.	126°	- 11,20°	8,9 %
2.	126—127°	- 10,20°	} 9,8 %
3.	127°	- 10,28°	
4.	127—128°	- 10,35°	
Fraktion 3 + 4			
1.	124—124,5° ₁₀	- 10,9°	—
2.	124,5—125° ₁₀	- 9,95°	8,6 %
3.	125—126° ₁₀	- 10,7°	—
4.	126—127° ₁₀	—	—

Beide Caryophyllenproben enthalten in den höchst siedenden Fraktionen einen ziemlich stark linksdrehenden Kohlenwasserstoff, der das inaktive α -Caryophyllen in seinem optischen Verhalten beeinflusst; es tritt klar hervor, daß mit zunehmender Siedetemperatur trotz zunehmenden α -Wertes die Ausbeute an Nitrosochlorid ansteigt. Um das inaktive α -Caryophyllen von dem linksdrehenden Kohlenwasserstoffe möglichst zu trennen, bedarf es einer so häufigen systematischen Fraktionierung, wie wir sie vor 15 und 20 Jahren durchgeführt haben. Da diese älteren Untersuchungen in ihren Ergebnissen auch jetzt noch zu Recht bestehen, wurde von einer häufigen Fraktionierung abgesehen.

Außer den beiden genannten bicyclischen Kohlenwasserstoffen der α - und β -Reihe kennen wir noch einen dritten, der gleichfalls bicyclisch ist und γ -Caryophyllen von mir genannt wurde (anfangs Isocaryophyllen); ob dieses γ -Caryophyllen als solches schon in den Nelkenölsesquiterpenen vorkommt, ist noch nicht sichergestellt. Es findet sich neben α -Caryophyllen in den Mutterlaugen, die bei der Darstellung des Nitrosits (blauen) zurückbleiben. Rein, insbesondere frei von dem α -Kohlenwasserstoff, erhält man das γ -Caryophyllen beim Erhitzen des

blauen Nitrosits mit Alkohol. γ - und β -Caryophyllen geben, wie ich zusammen mit Herrn K. Meyer¹⁾ nachweisen konnte, identische Dihydrochloride. Ich mache besonders darauf aufmerksam, daß das γ -Caryophyllen bis jetzt der einzige Caryophyllenkohlenwasserstoff ist, der in chemisch reiner Form darstellbar ist (vgl. hierzu weiter unten Hendersons Bezeichnungsweise β -Caryophyllen!).

1911 und 1912 untersuchte ich in Gemeinschaft mit Herrn M. Ziem²⁾ die Sesquiterpene des Hopfenblütenöles, von denen die Hauptmenge nach Chapman³⁾ aus einem vom Caryophyllen verschiedenen Sesquiterpenkohlenwasserstoffe bestehen sollte; er nannte ihn Humulen. Wir fanden, daß dieses zum größten Teile aus inaktivem α -Caryophyllen und zu etwa 5% aus β - bzw. γ -Caryophyllen besteht.

In diesem Jahre erschien eine Arbeit von A. Ch. Chapman⁴⁾, betitelt „On the Chemical Individuality of Humulene“, worin er auf Grund neuer Untersuchungen über die Sesquiterpene aus Nelkenöl und aus Hopfenblütenöl zu dem Schlusse kommt, daß der Kohlenwasserstoff, den ich als inaktives oder α -Caryophyllen bezeichne, nichts anderes ist als das Humulen des Hopfenblütenöles, mit anderen Worten: Das α -Caryophyllen müsse von jetzt an den von Chapman eingeführten Namen Humulen erhalten. Die Beweisführung, die Chapman hierbei einschlägt, ist in den wichtigsten Punkten folgende. Er benutzte zu seinen Vergleichsversuchen 5 Pfund Caryophyllen, gewonnen aus 40 Pfund Nelkenöl (wohl Nelkenblütenöl?) und aus frischen Hopfen destilliertes Hopfenblütenöl, aus dem er durch Fraktionierung das „Humulen“ abschied. Das Rohcaryophyllen zerlegte er nach zweimaliger Fraktionierung bei 3 mm Druck in 2 Anteile; der α -Wert der 1. Fraktion lag bei $-8,2^\circ$, der der 2. bei $-9,3^\circ$. Chapman stellte aus diesen beiden Caryophyllenfraktionen und aus den Sesquiterpenen des Hopfenblütenöles folgende Derivate her: die Nitrosochloride, Nitrosate und Nitrosite in der üblichen Weise, ferner durch Anlagerung

¹⁾ Ann. Chem. 388, 154 (1912).

²⁾ Dies. Journ. [2] 83, 488 (1911); Ann. Chem. 388, 146 (1912); M. Ziem, Inaug.-Diss. Leipzig 1912.

³⁾ Proc. Chem. Soc. 1893, S. 177; Journ. Chem. Soc. 67, 60, 780 (1895); 83, 505 (1903).

⁴⁾ Journ. Chem. Soc. London 1928, S. 785.

von HCl-Gas Hydrochloride und nach dem Bertramschen Verfahren mittels des Schwefelsäure-Eisessiggemisches Alkohole. Zum Vergleich mögen in der folgenden Tabelle Chapmans Ergebnisse und die von uns erhaltenen gegenübergestellt werden.

Derivate	Chapman		Deussen		
	Die beiden Caryophyll-fraktionen	Sesquiterp. des Hopfenblütenöles	Caryophyllen Stielöl	Blütenöl	Sesquiterp. des Hopfenblütenöles
Nitrosochlorid	geringe Ausbeute, Schmp. 176°	8 mal größere Ausbeute, Schmp. 176°	größte Ausbeute in der höchstsiedend. Fraktion, Schmp. 177°, optisch-inaktiv		über 100% Ausbeute, Schmp. 177°, optisch-inaktiv
Nitrosat	geringe Ausbeute, Schmp. 163°	Schmp. 163°	geringe Ausbeute, Schmp. 162°, optisch-inaktiv	—	Ausbeute bis 42%, Schmp. 162°, optisch-inaktiv
Nitrosit (blau)	Schmp. 115°	Schmp. 114°	wechselnde Ausbeute, Schmp. 115°, $[\alpha]_D = +1666^\circ$	bessere Ausbeute, Schmp. 115°	Ausbeute bis 40%, Schmp. 116°, $\alpha = 0^\circ$
Hydrochlorid	gute Ausb. aus der 2. Fraktion, Schmp. des Dihydrochlorids 69°	kein festes Produkt	gute Ausbeute an Dihydrochlorid, Schmp. 69—70° ¹⁾	40—60% Dihydrochlorid, 28% in der höchstsied. Fraktion ²⁾	—
Alkohol	aus der 2. Fraktion reichlich fester Alkohol, Schmp. 94—96°	kein festes Produkt	20—25% β -Isocaryoph.-Alkohol, opt.-aktiv, Schmp. 95,6° u. ca. 5% α -Isocaryoph.-Alkohol, Schmp. 116—117° ³⁾ opt.-inaktiv	Alkohol vom Schmp. 94—96° n. d. Bertramschen Verfahren	—

¹⁾ F. Weiss, Inaug.-Diss. Leipzig 1927, S. 34.

²⁾ K. Meyer, Inaug.-Diss. Leipzig 1912, S. 20.

³⁾ Nach dem Verfahren von Asahina-Tsukamoto, vgl. R. Schwechten, Inaug.-Diss. Leipzig 1927, S. 51; dies. Journ. [2] 114, 120 (1926).

Von Chapman sowohl wie von uns wurden noch folgende übereinstimmende Beobachtungen gemacht. Eine Mischung der Nitrosochloride aus Caryophyllen und aus „Humulen“, desgleichen eine Mischung der beiden Nitrosate gaben keine Schmelzpunktserniedrigung, dagegen die Mischprobe der Nitrosite aus Caryophyllen und „Humulen“; Chapman fand hierbei eine Erniedrigung von 20° , wir 17° . Da bei den Nitrosochloriden und Nitrosaten des Caryophyllens und des „Humulens“ Schmelzpunktserniedrigung nicht eintritt und da die entsprechenden Derivate beider Kohlenwasserstoffe die gleiche Zusammensetzung haben und optisch-inaktiv sind, so ist man berechtigt, eine Identität der entsprechenden Derivate und der ihnen zugrunde liegenden Kohlenwasserstoffe anzunehmen, d. h. des inaktiven α -Caryophyllens und des inaktiven „Humulens“.

Die Ausführungen Chapmans, besonders am Schlusse seiner Arbeit, zeigen, daß auch er Caryophyllen bzw. α -Caryophyllen und Humulen für identisch hält. Auf S. 758 seiner Arbeit kommt er zu dem Schlusse, daß das Rohcaryophyllen aus Nelkenöl im wesentlichen aus Caryophyllen mit einer Drehung von ungefähr $[\alpha]_D = -8^{\circ}$ besteht und zu etwa 5–10% „Humulen“ enthält; er wäre nicht imstande gewesen, eine inaktive Form des Caryophyllenkohlenwasserstoffes zu erhalten. Der Kernpunkt der Sache ist: nach Chapman ist α -Caryophyllen identisch mit dem von ihm als Humulen bezeichneten Kohlenwasserstoffe, nach der von mir vertretenen Ansicht ist Chapmans Humulen identisch mit dem von mir als inaktives α -Caryophyllen bezeichneten Kohlenwasserstoffe.

Gesetzt den Fall, wir bezeichnen α -Caryophyllen als „Humulen“, so müßten die optisch-aktiven Kohlenwasserstoffe β - und γ -Caryophyllen α - und β -Caryophyllen genannt werden, was einige Verwirrung anrichten würde. Nun hat aber Wallach¹⁾ bereits 1892 den Kohlenwasserstoff des Nelkenöles, der das Nitrosochlorid und das Hydrat bzw. den Alkohol liefert, Caryophyllen genannt, während Chapman erst 1893²⁾ das „Humulen“ aus dem Hopfenblütenöle abschied und durch Derivate charakterisierte. Die Eigenschaften dieser Derivate

¹⁾ Ann. Chem. 271, 285 (1892).

²⁾ Proc. Chem. Soc. 1893, S. 177.

waren nach Ansicht von Chapman und anderen Forschern deutlich verschieden von den Eigenschaften der Caryophyllenverbindungen. Erst als es mir in Gemeinschaft mit den Herren Lewinsohn und Loesche gelang, das Caryophyllennitroschlorid und -nitrosat rein darzustellen, trat die Übereinstimmung in den Eigenschaften dieser Verbindungen mit den entsprechenden aus „Humulen“ zutage. Nach dieser Feststellung konnte von uns die Identität der Derivate des Humulens mit den des α -Caryophyllens ausgesprochen werden. Unzweckmäßig ist es aber noch aus folgendem Grunde, α -Caryophyllen als Humulen zu bezeichnen. 1904 schlug Lintner¹⁾ für die α -Säure der Hopfenbittersäuren den Namen Humulon vor, vermutlich ohne Kenntnis, daß Chapman den Sesquiterpenkohlenstoff aus Hopfenblütenöl Humulen genannt hat.²⁾ Da nun die Konstitution des Humulons von der des Humulens bzw. α -Caryophyllens verschieden ist, so würde eine unheilbare Verwirrung eintreten, wenn die α -Caryophyllenverbindungen nach dem Vorschlage von Chapman Humulenderivate genannt würden.

Kritisches zu den Arbeiten von G. G. Henderson und Mitarbeitern³⁾

Bei seinen Untersuchungen benutzt Henderson ein Caryophyllenpräparat, das er als β -Caryophyllen bezeichnet. Dies β -Caryophyllen stellte er auf folgende Weise her.⁴⁾ Handels Caryophyllen, das einige Zeit über Ätzkali gestanden hatte, wurde im Vakuum der fraktionierten Destillation unterworfen; die Hauptmenge ging bei 118—119_{0,7} über. Wie ich oben schon ausführte und früher⁵⁾ angab, läßt sich das Gemisch von β - und α -Caryophyllen durch fraktionierte Destillation — auch durch häufige — nur unvollkommen trennen; als Beleg hierfür können auch die vorhin erwähnten Ausführungen Chapmans herangezogen werden, dem es nicht gelang, den α -Wert der höher siedenden Fraktionen des Caryo-

¹⁾ Z. f. d. ges. Brauwesen, nach Chem. Zentralbl. 1904 II, 1227.

²⁾ Vgl. auch meine Ausführungen darüber in dies. Journ. [2] 117, 280 (1927), vom Chem. Zentralbl. nicht referiert.

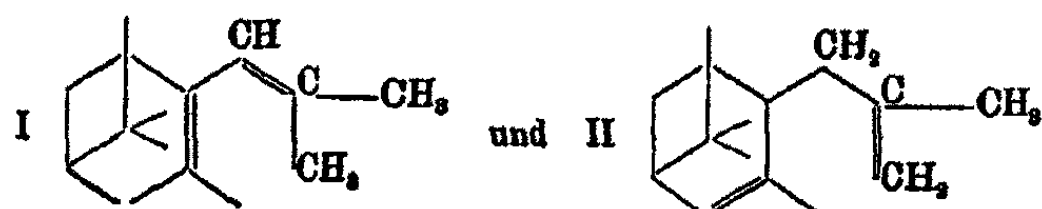
³⁾ Journ. Chem. Soc. London 1925, S. 1944; 1926, S. 62 u. 164.

⁴⁾ A. a. O. 1925, S. 1945.

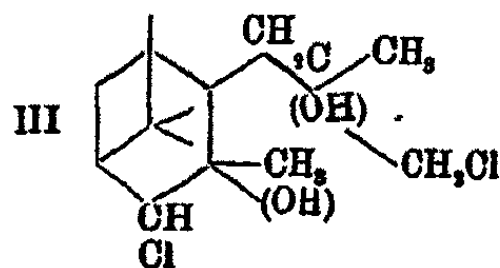
⁵⁾ Z. f. angew. Chem. 36, 348 (1923).

phyllens auf -4° bis -5° herabzudrücken. Der einzige Caryophyllenkohlenwasserstoff, der rein darzustellen ist, ist das γ -Caryophyllen. Die Bezeichnungsweise β -Caryophyllen ist deshalb ungenau und zu ersetzen durch β,α -Caryophyllen. Schwerwiegender sind die Beanstandungen, die einige Angaben Hendersons in seiner Arbeit „The Chemistry of the Caryophyllene Series“ von 1926 betreffen. Unbekannt sind Henderson wie scheint die Versuche von Herrn E. Ober und mir¹⁾ geblieben, wo wir Schwefel auf Caryophyllen einwirken ließen, ebenfalls unbekannt ist Henderson die Arbeit von Asahina und Tsukamoto²⁾ über die empfehlenswerte Darstellung von α - und β -Isocaryophyllenalkohol. Auf eine Ungenauigkeit in der Nomenklatur Hendersons muß ich noch hinweisen.

In seiner Einleitung zu der Arbeit von 1926 nimmt er Bezug auf die von Semmler aufgestellten Caryophyllenformeln:



Nach Semmler ist I das Caryophyllen mit dem Terpinolentyp, von mir β -Caryophyllen genannt, II das Caryophyllen mit dem Limonentyp, von mir γ -Caryophyllen genannt.³⁾ Henderson ließ auf „ β -Caryophyllen“ unterchlorige Säure einwirken und erhielt hierbei eine Verbindung $C_{15}H_{24}Cl_2(OH)_2$, vermutlich ein Dichlorhydrin. Er fährt dann folgendermaßen fort: „If β -Caryophyllene has the constitution (II) given above, the constitution of the dichlorohydrin may be represented by the form (III). . .“



¹⁾ Z. f. angew. Chem. 36, 349 (1923).

²⁾ Journ. Pharm. Soc. Japan von 1922; vgl. auch oben S. 140.

³⁾ Z. f. angew. Chem. 36, 349 (1923).

144 E. Deussen: Über westindisches Sandelholzöl

Das von Henderson für β -Caryophyllen herangezogene Formelbild II stellt die Konstitution des von mir als γ -Caryophyllen bezeichneten Kohlenwasserstoffes dar. Es dürfte unstatthaft sein, ohne Angabe des Grundes dem β -Caryophyllen die Konstitution des γ -Kohlenwasserstoffes beizulegen.¹⁾

¹⁾ Daß die Formeln für β - und γ -Caryophyllen nach neueren Untersuchungen [dies. Journ. [2] 117, 279 (1927)] von mir etwas abgeändert worden sind, sei kurz erwähnt.

Mitteilung aus dem Labor. für Lebensmittel- und
Gärungschemie der Techn. Hochschule in Dresden

Beiträge zur Kenntnis der Fettsäureglyceride

Von

A. Heiduschka und H. Schuster

(Eingegangen am 6. September 1928)

Für die Darstellung der Fettsäureglyceride im Laboratorium kommt insbesondere die Methode von Ferdinand Guth¹⁾ in Frage. Mit dieser Methode wurden im folgenden mehrere Glyceride dargestellt, die aus Naturfetten isoliert, jedoch noch nicht synthetisch dargestellt waren. Vor allem sollte durch diese Arbeiten eine Grundlage für die Kontrolle der bisherigen Angaben über die isolierten Glyceride geschaffen werden. Dabei war von großer Wichtigkeit, die Konstitution gemischtsäuriger Glyceride festzustellen, da eine veränderte Lage der Säurereste in dem Glyceridmolekül starke Schwankungen aller Konstanten hervorruft.

Das Verfahren von Ferdinand Guth beruht auf folgendem Prinzip: Man läßt auf verschiedene Halogenhydrine fettsaure Salze bei hohem Druck und hoher Temperatur bestimmte Zeit einwirken. Unter Abspaltung von Halogensalz tritt der Säurerest an Stelle des Halogens und bildet Glyceride bestimmter Konstitution. Ausgehend von so gewonnenen Mono- und Diglyceriden verestert man auf verschiedene Art die restliche Hydroxylgruppe bzw. die restlichen Hydroxylgruppen, um zu gemischt zwei- und dreisäurigen Triglyceriden zu gelangen.

¹⁾ Z. f. Biologie 44, 83 (1902); vgl. auch: Berthelot, Chim. Org. fondée sur la synthèse; Hundeshagen, dies. Journ. [2] 28, 227 (1888); Krafft, Ber. 36, 4841 (1903); Grün, Ber. 38, 2284 (1905); Emil Fischer, Ber. 53, 1589 (1920).

Bei der Darstellung der gemischtsäurigen Glyceride wurde zunächst von allgemeinen Gesichtspunkten aus folgendes beobachtet:

Es ist zweckmäßig, die Fettsäurechloride bzw. die Fettsäureanhydride kurz vor ihrer Verwendung frisch darzustellen und gut zu trocknen. Die Einführung der Säurereste findet nach bekannten Methoden¹⁾ statt. Wichtig ist vor allem, die Reaktionsdauer nicht zu verkürzen; im allgemeinen scheint eine Reaktionsdauer von 8—10 Stunden bei angegebenen Temperaturen mit nachherigem Stehenlassen über Nacht zu genügen, um eine Veresterung mittels Chlorid oder Anhydrid in guter Ausbeute zu erzielen.

Schwierig gestalten sich die Arbeiten mit ungesättigten Säuren, da Zersetzungserscheinungen sofort erschwerend für die Reaktion auftreten. Ferner werden bei dem Arbeiten mit ungesättigten Säuren die Ausbeuten stets schlechter sein, als bei Veresterungen mit Chloriden oder Anhydriden der gesättigten Säuren. Ebenso dürfte das Nachdunkeln der Produkte auf Zersetzung der ungesättigten Fettsäurereste zurückzuführen sein. Jedenfalls ist bei der Darstellung von gemischtsäurigen Glyceriden mit ungesättigten Säuren das Arbeiten mit einem gutgetrockneten Kohlendioxydstrom unerlässlich.

Bei der Veresterung der restlichen OH-Gruppen mittels Fettsäurechlorid ist ferner darauf zu achten, daß Chloroform und Pyridin vollkommen trocken verwendet werden, da sonst die Zersetzung der Chloride sofort derart stark wird, daß die Ausbeuten sehr herabsinken.

Besonderes Interesse erregen bei den Arbeiten über Glyceride noch die Beobachtungen E. Fischers²⁾ über die Acylwanderung.

E. Fischer zweifelte wiederholt die sichere Konstitution der Di- und Monoglyceride an. Seine Zweifel tauchten auf, als er bei Arbeiten mit der Gallus- und Protocatechusäure eine Wanderung des Acyls von der p- in die m-Stellung konstatieren konnte. Er erstreckte seine Versuche weiterhin auf Mono-, Di- und Triglyceride und wies bei Diglycerid, das

¹⁾ E. Fischer, Ber. 53, 1628 (1920).

²⁾ E. Fischer, Ber. 53, 1621 (1920).

er nach Grün¹⁾ dargestellt hatte, tatsächlich eine Wanderung des Acyls von der β - in die α -Stellung nach. Diese Beobachtungen E. Fischers bestätigten sich auch zum Teil bei den von uns vorgenommenen Untersuchungen. Jedoch konnte nur eine Umlagerung des α,β -Diglycerids in die α,α' -Modifikation zu 20% konstatiert werden. Bei der Synthese nach A. Grün liegen allerdings durch zweimaligen Austausch der Acylreste und durch die Erschütterung des Moleküls bei dem Ersatz des Halogens durch Hydroxyl die Verhältnisse sehr günstig für eine eventuelle Acylwanderung.

Es kommen hauptsächlich zwei Methoden für die Konstitutionsermittlung der Glyceride in Frage. Die erste wäre folgende: Man chloriert das Diglycerid mit Thionylchlorid; dabei wird nur die primäre Alkoholgruppe CH_2OH der α,β -Diglyceride angegriffen. Man erhält in α' -Stellung chlorierte Körper, die man mit synthetischen Produkten aus α -Chlorhydrin und Säurechlorid nach allgemeinen Konstanten vergleichen kann. Die zweite Methode beruht auf der Oxydation der verschieden konstituierten Diglyceride. Man wird gemäß der primären bzw. der sekundären Alkoholgruppe eine Säure oder ein Keton erhalten. In vorliegender Arbeit wurde die Konstitution nur nach der ersten Methode ermittelt, da sie schneller und einfacher, dabei aber ebenso sicher zum Ziele führte.

Das Verfahren von F. Guth²⁾ schien nach unserer Auffassung besonders geeignet, die Acylwanderung nicht zu begünstigen, da hier der Austausch von Halogen gegen Fettsäurerest sich viel einfacher gestaltet und die von uns ausgeführten Versuche bestätigten unsere Annahme.

Der Schmelzpunkt der Glyceride scheint für wissenschaftliche Untersuchungen weit weniger maßgebend zu sein, als es sonst in der organischen Chemie ist. Es liegen in dieser Beziehung bei den Glyceriden sehr eigenartige Verhältnisse vor. An Hand mehrerer praktischer Versuche wurde eine Instabilität der Glyceride hinsichtlich ihres Schmelzpunktes festgestellt, wie man sie sonst nicht vorfindet. Ein Präparat,

¹⁾ Ber. 38, 2284 (1905).

²⁾ Z. f. Biologie 44, 83 (1902).

α, α' -Distearin, bis zur Schmelzpunktskonstanz krystallisiert, sorgfältig getrocknet, schmolz bereits nach zweimonatigem Lagern um 3° niedriger. Davon konnte eine Probe umkrystallisiert, über P_2O_5 getrocknet, wieder zu einem Schmelzpunkt gebracht werden, der um $1,5^\circ$ höher lag als der gesunkene Schmelzpunkt. Nach weiteren 2 Wochen war eine Abnahme von $0,5^\circ$, nach 4 Wochen von 2° , nach 5 Monaten von $6,2^\circ$ zu verzeichnen. Eine Probe α -Monostearin wurde durch vielmaliges Umkrystallisieren bis zu einem Schmelzpunkt von $88,5^\circ$ gebracht. Von der 10. Krystallisation ab wurde der Schmelzpunkt um ein Geringes nach oben verschoben, wenn aus Alkohol, um ein Geringes nach unten, wenn aus Äther krystallisiert wurde. Dieses Produkt vom Schmp. $88,5^\circ$ schmolz bereits nach 5 Tagen bei 81° , hielt diesen Punkt etwa 6 Wochen, worauf der Schmelzpunkt innerhalb weniger Tage auf $77,5^\circ$ sank. Diese merkwürdigen Schmelzpunktsverhältnisse können bis jetzt noch nicht einwandfrei geklärt werden.

Experimenteller Teil

Der Weg, der bei der Herstellung der folgenden Glyceride eingeschlagen wurde, hat sich auf Grund einer großen Zahl von Vorversuchen wie folgt ergeben. Es ist hier als Beispiel die Darstellung von α -Monostearin und von α, α' -Distearin gewählt. Diese Glyceride wurden neben vielen anderen auch nach den Verfahren von Hundeshagen¹⁾, A. Grün²⁾ und E. Fischer³⁾ hergestellt, um die Brauchbarkeit des Verfahrens von F. Guth zu beweisen.

Darstellung von Mono- und Diglycerid aus Halogenhydrinen und fettsauren Salzen nach F. Guth⁴⁾

Um zum α -Monostearin zu gelangen, wurde folgendermaßen gearbeitet: Man vermengt berechnete Mengen α -Mono-

¹⁾ Dies. Journ. [2] 28, 227 (1888).

²⁾ Ber. 38, 4341 (1905).

³⁾ Ber. 53, 1589 (1920).

⁴⁾ Z. f. Biologie 44, 83 (1902). Dissertation Rostock 1902: „Über die Synthese gemischtsäuriger Glyceride“.

chlorhydrin mit feinstgepulvertem Natriumstearat und erhitzt in einem Kochkolben, der mit einem gutgefüllten Natronkalkrohr dicht verschlossen ist, 8—10 Stunden auf 110—115°. Ein kleiner Überschuß an Halogenhydrin verbessert dabei die Ausbeute wesentlich. Die Dauer des Erhitzens darf nicht unter 6 Stunden gehalten werden, da die Reaktion in weniger Zeit bei weitem nicht quantitativ genug verläuft. Nach etwa 1½ Stunden ist die Reaktionsmasse verflüssigt, bereits jetzt braun gefärbt. Die Reaktion beginnt mit spratzendem Geräusch. Nach 4 Stunden vollzieht sich die Reaktion ruhig, man nimmt warm mit Äther auf, kocht mit Tierkohle längere Zeit aus, filtriert heiß vom ungelösten NaCl und läßt krystallisieren. Oftmaliges Umkrystallisieren unter Wechsel des Lösungsmittels ist unerläßlich. Die Analysen ergaben folgende Werte:

0,1488 g gaben 0,8690 g CO₂ und 0,1518 g H₂O.
0,1560 g „ 0,4082 g CO₂ „ 0,1660 g H₂O.

Berechnet für C ₃₁ H ₄₈ O ₄ (358):		Gefunden:	
C	70,82	70,00	70,49 %
H	11,81	11,82	11,91 „

Zur Darstellung des α,α'-Distearins wurden berechnete Mengen Natriumstearat mit einem Überschuß von α,α'-Dichlorhydrin innigst verrieben und 8 Stunden im Bombenrohr auf 150° erhitzt. Nach Abkühlen und Öffnen der Rohre wurde das α,α'-Distearin wie das α-Monostearin behandelt. Kreis und Hafner¹⁾ geben als Vereinfachung dieser Methode an, das Gemisch nicht im Bombenrohr, sondern analog der Darstellung des Monostearins im Kochkolben mit aufgesetztem Natronkalkrohr darzustellen. Die Methode vereinfacht sich zwar sehr, jedoch sinkt die Ausbeute um mindestens 20%, da die Zersetzung des Halogenhydrins eine wesentlich stärkere zu sein scheint.

Die Ausbeute nach Verfahren Guth ist 85% der Theorie, das Produkt rein weiß, nach mehrmaligem Umkrystallisieren schmilzt es bei 78,5°. Krystallform des α,α'-Distearins: große, hauchdünne Schuppen.

¹⁾ Ber. 36, 2767 (1903).

Die Analysen ergaben folgende Werte:

0,2010 g gaben 0,5551 g CO_2 und 0,2199 g H_2O .

0,2009 g „ 0,5549 g CO_2 „ 0,2187 g H_2O .

Berechnet für $\text{C}_{30}\text{H}_{58}\text{O}_4$ (524):

		Gefunden:	
C	75,00	75,30	75,33 %
H	12,2	12,25	12,18 „

An diese Versuche schlossen sich einige Untersuchungen über die Acylwanderung bei Diglyceriden.

Die größte Wahrscheinlichkeit einer Acylwanderung ist bei den α,β -Diglyceriden gegeben.

3 g α,β -Distearin, dargestellt nach der Methode von A. Grün über die Dischwefelsäureester von Monohalogenhydrin, wurden auf dem Wasserbade mit mehr als der berechneten Menge Thionylchlorid zur Reaktion gebracht, nach Beendigung der Reaktion wurde das entstandene SO_2 und HCl im Vakuum abgesaugt und die Temperatur ebenfalls gegen Ende des Prozesses bis etwa 80° gesteigert. Es wurde heiß mit Alkohol aufgenommen und krystallisiert. Als erste Fraktion schieden sich Krystalle ab, die gewaschen, mehrmals umkrystallisiert und getrocknet, einen Schmelzpunkt von 78° hatten und sich als vollkommen chlorfreies α,α' -Distearin erwiesen. Der Menge nach waren es etwa 20% des Ausgangsmaterials. Der Rest war quantitativ α,β -Distearo- α' -chlorhydrin vom Schmp. $55,7^\circ$. Das Produkt wurde verglichen mit dem aus α -Monochlorhydrin und Stearylchlorid hergestelltem α,β -Distearo- α' -chlorhydrin und ergab vollkommene Übereinstimmung. Mithin war eine Umesterung, wenn auch nur zu 20%, erwiesen.

Weiterhin wurde die Methode von F. Guth auf eventuelle Acylwanderung der unsymmetrischen Glyceride nachgeprüft. 3 g α,β -Dipalmitin wurden nach vorstehenden Angaben chloriert. Nach Aufnehmen mit Äther, Umkrystallisieren aus Äther und Alkohol, resultierte ein Produkt vom Schmp. $48,5^\circ$, das mit dem synthetischen Produkt aus α -Monochlorhydrin und Palmitylchlorid vollkommen übereinstimmte. Die Chlorierung war hier quantitativ gelungen, es lag also unverändertes α,β -Diglycerid vor.

Die Konstitutionssicherheit der α -Monoglyceride nach E. Fischer¹⁾ über das Acetonglycerin ist sicher; die Glyceride,

¹⁾ Ber. 53, 1589 (1920).

dargestellt nach Hundeshagen bzw. Berthelot (a. a. O.) waren lediglich α, α' -substituierte Produkte.

Im weiteren wurden zunächst mehrere gemischt zweisäurige Triglyceride dargestellt, von denen einige hier angeführt werden sollen.

Darstellung von α -Palmito- β -lauro- α' -palmitin

Ausgangsprodukte: α, α' -Dipalmitin vom Schmp. 72° nach Methode Guth hergestellt, aus α, α' -Dichlorhydrin und Natriumpalmitat. Ferner Laurylchlorid, hergestellt aus Laurinsäure und Thionylchlorid, im Vakuum der Wasserstrahlpumpe gereinigt und getrocknet.

Man löst 3 g α, α' -Dipalmitin in etwa 80 ccm trockenem Chloroform, setzt 5 ccm ebenfalls gut getrocknetes Pyridin hinzu und fügt langsam das frisch destillierte Laurylchlorid dazu. Sofort tritt eine starke Erwärmung ein, die man zweckmäßig zunächst durch Eintauchen in kaltes Wasser mäßigt. Dann erhitzt man den Kolbeninhalt mit aufgesetztem Rückflußkühler, der mit einem Natronkalkrohr verschlossen ist, unter öfterem Schütteln 8–10 Stunden auf 45 – 50° . Man läßt mindestens 8–10 Stunden stehen, nimmt in einem Schütteltrichter mit viel Äther auf und wäscht 3–5 mal mit eiskalter verdünnter Schwefelsäure, um das Fett vom Pyridinchlorhydrat zu befreien. Um die überschüssige freie Fettsäure zu entfernen, empfiehlt E. Fischer das Waschen mit Bicarbonatlösung. Dabei treten jedoch sehr störende Emulsionen auf. Daher ist zu empfehlen, die freie Fettsäure mit $n/2$ alkoholischer Kalilauge in der Kälte zu neutralisieren, jedoch beendet man die Neutralisation bereits bei ganz schwachem Indicatorumschlag, um einer weitgehenden Verseifung des Produktes zu entgehen.

Das Produkt krystallisiert aus Äther in wenig gut ausgebildeten Sternen vom Schmp. $54,6^\circ$. Es ist leicht löslich in Äther, Alkohol von 70° und Chloroform. Wenig löslich in Alkohol von 15° .

Die Analyse des Triglycerids ergab folgende Werte:

0,0880 g gaben 0,2292 g CO_2 und 0,0889 g H_2O .

Berechnet für $\text{C}_{47}\text{H}_{90}\text{O}_6$ (760):		Gefunden:
C	75,2	75,31 %
H	12,0	11,9 "

Darstellung von α -Palmito- β -palmito- α' -laurin

Ausgangsmaterial: α, β -Dipalmitin vom Schmp. $66,5^\circ$, hergestellt nach Verfahren Guth aus α, β -Dibromhydrin und Natriumpalmitat. Ferner Natriumpalmitat, hergestellt aus Palmitinsäure und $n/2$ alkoholischer NaOH.

5 g α, β -Dipalmitin chloriert man in bereits angegebener Weise mit Thionylchlorid, reinigt gut und trocknet im Vakuum über Phosphorpentoxyd. Der Schmelzpunkt des α, β -Dipalmito- α' -chlorhydrins war $48,6^\circ$. Diesen Körper vermischt man innig mit staubtrockenem Natriumpalmitat und erhitzt 8 Stdn. unter Luftabschluß auf 150° . Man nimmt heiß mit Äther auf, filtriert heiß vom Ungelösten und reinigt durch Krystallisation unter oftmaligem Wechsel des Lösungsmittels.

Man erhält in 65% Ausbeute das Fett in gut ausgebildeten weißen Nadeln vom Schmp. $58,5^\circ$. Diese Art der Synthese birgt den Vorteil der Kontrolle des α, β -Dipalmitins hinsichtlich seiner Konstitution. Das Fett ist leicht löslich in allen gebräuchlichen organischen Solventien.

Die Analyse ergab folgende Werte:

0,1862 g gaben 0,4605 g CO_2 und 0,1768 g H_2O .

Berechnet für $\text{C}_{44}\text{H}_{90}\text{O}_6$ (750):

C	75,2
H	12,0

Gefunden:

75,57 %
11,9 „

Darstellung von α -Myristo- β -palmito- α' -myristin

Das Produkt wurde dargestellt aus α, α' -Dimyristin und Palmitinsäureanhydrid. Das α, α' -Dimyristin wurde gewonnen aus α, α' -Dichlorhydrin und Natriummyristinat; es schmolz nach dreimaligem Umkrystallisieren bei $60,5^\circ$. Das Palmitinsäureanhydrid wurde aus Palmitylchlorid und Natriumpalmitat gewonnen.

5 g α, α' -Dimyristin wurden mit einem Überschuß von Palmitinsäureanhydrid etwa 8–10 Stunden auf 75 – 80° unter gleichzeitigem Durchleiten eines gut getrockneten Kohlendioxydstromes erhitzt. Dabei wurde im Reaktionskolben ein Druck von etwa 20–25 mm hergestellt. Das Fett wurde mit Äther aufgenommen, mit alkoholischer KOH von freier Säure befreit und mit Wasser mehrmals gewaschen. Nach mehr-

maligem Umkrystallisieren wurden Krystalle erhalten, atlasglänzend, sternförmig von einem Schmp. $49,5^{\circ}$. Leicht löslich in Äther, Alkohol von 70° und Chloroform. Die Analyse ergab folgende Werte:

0,1684 g gaben 0,4662 g CO_2 und 0,1783 g H_2O .

Berechnet für $\text{C}_{47}\text{H}_{90}\text{O}_6$ (750):		Gefunden:
C	75,20	75,50 %
H	12,00	11,84 „

Darstellung von α -Myristo- β -myristo- α' -palmitin

Zunächst wurde ein konstitutionssicheres α, β -Dimyristin aus α, β -Dibromhydrin und Natriummyristinat hergestellt. Schmp. $58,1^{\circ}$. Dieses wurde zur Reaktion gebracht mit Palmitylchlorid, das aus Palmitinsäure und Phosphorpentachlorid dargestellt und sorgfältig rektifiziert wurde.

5 g α, β -Dimyristin wurden in etwa 30 ccm Chloroform gelöst, mit 5–8 ccm trockenem Pyridin versetzt und das Palmitylchlorid tropfenweise zugefügt. Die lebhafte Selbsterwärmung beim Eintragen des Palmitylchlorids wurde zunächst durch Eintauchen in kaltes Wasser gemäßigt. Nach einer Stunde wurde die Reaktion durch Erwärmen auf 50° gefördert und etwa 8 Stunden bei dieser Temperatur gehalten. Mit Äther aufgenommen, mit eiskalter verdünnter Schwefelsäure mehrmals gewaschen, wurde die freie Säure dann mit $n/2$ alkoholischer KOH vorsichtig titriert. Dann wurde mit Wasser dreimal gewaschen und mit Natriumsulfat gut getrocknet. Nach Aufnehmen mit Äther und nach mehrmaligem Umkrystallisieren wurden wohlausgebildete Nadeln bis zu einer Länge von 2 mm in 60% Ausbeute erhalten, die bei $47,8^{\circ}$ schmolzen. Das Fett ist leicht löslich in Äther, Chloroform und Alkohol von 70° . Die Analyse ergab folgende Werte:

0,1759 g gaben 0,4853 g CO_2 und 0,1862 g H_2O .

Berechnet für $\text{C}_{47}\text{H}_{90}\text{O}_6$ (750):		Gefunden:
C	75,20	75,24 %
H	12,0	11,85 „

Weiterhin wurden gemischt dreisäurige Triglyceride dargestellt.

Darstellung von α -Myristo- β -lauro- α' -caprylin

Das Triglycerid wurde dergestalt aus α -Monomyristin, Veresterung der α' -ständigen Hydroxylgruppe durch Caprylchlorid und Einführung des Laurinsäureesters mittels Laurin-anhydrid in die β -ständige Gruppe.

Das α -Monomyristin wurde aus α -Monochlorhydrin und Natriummyristinat nach der Methode von F. Guth dargestellt, das Caprylchlorid wurde erhalten aus Caprylsäure und Phosphorpentachlorid und das Laurinsäureanhydrid wurde durch Zusammenschmelzen von Natriumlaurinat mit einem Überschuß von Laurylchlorid gewonnen.

5 g Monomyristin wurden in 30 ccm Chloroform gelöst 10 ccm Pyridin zugesetzt und unter Kühlung das frisch bereitete Caprylchlorid tropfenweise zugefügt. Nach mehrstündigem Erwärmen auf 50—60° wurde mit Äther aufgenommen, mit eiskalter Schwefelsäure gewaschen, freie Säure mit n/2-KOH titriert und krystallisieren gelassen. Nach sorgfältigem Trocknen resultierte ein schwach gelb gefärbtes, zähflüssiges Öl. Um sicher zu gehen, ob auch die α' -ständige OH-Gruppe verestert ist, wurde versucht, eine Konstitutionsbestimmung durch Chlorierbarkeit mit Thionylchlorid durchzuführen. Diese verlief negativ, mithin waren die α - und α' -Gruppen quantitativ verestert.

4 g des α -Myristo- α' -caprylins wurden mit der 1,5 fachen Menge des berechneten Laurinanhydrids gut vermengt und zunächst 4 Stunden auf 70°, weitere 5 Stunden auf 80—90° erhitzt. Dabei wurde auf etwa 30 mm evakuiert und ein langsamer, gut getrockneter Kohlendioxidstrom durch den Kolben geleitet. Über Nacht wurde stehen gelassen, dann mit Äther aufgenommen, mit Tierkohle gekocht, mit alkoholischer KOH die freie Säure neutralisiert und mit Wasser mehrmals gewaschen. Nach sorgfältigem Trocknen extrahiert man das Fett mit Äther, läßt den Äther abdunsten und nimmt mit Alkohol auf. In einer Eis-Kochsalzmischung läßt man dann langsam krystallisieren. Der Erstarrungspunkt des Triglycerids liegt etwa bei 3°, der Schmelzpunkt bei 17,7°. Die Krystalle sind schlecht ausgebildet. Bei Zimmertemperatur ist das Fett viscos, schwach gelb gefärbt und besitzt einen angenehmen,

aromatischen Geruch. Es ist leicht löslich in Äther, Alkohol und Chloroform.

Verseifungszahl:

Einwage 0,2946 g.

Verbrauch an n/2-KOH durch Verseifung 2,892 ccm.

Ber.: V.-Z. 275,95. Gef.: V.-Z. 275,5.

Molekulargewicht:

Berechnet für $C_{27}H_{50}O_6$:

Mol.-Gew. 610

Gefunden:

610,9

Darstellung von α -Lauro- β -caprylo- α' -myristin

Dargestellt aus α -Monochlorhydrin, in dem zunächst die α' -ständige OH-Gruppe mittels Myristylchlorid verestert wurde. Dann wurde die β -ständige OH-Gruppe durch Caprylchlorid verestert und das Chloratom in der α -Stellung mit Natriumlaurinat zur Reaktion gebracht.

α -Monochlorhydrin wurde in 30 ccm Chloroform gelöst, 10 ccm Pyridin zugesetzt und das Myristylchlorid unter Kühlung tropfenweise in annähernd berechneter Menge zugefügt. Nach ungefähr einer Stunde verläuft die anfänglich sehr stürmische Reaktion ruhig, man vollendet sie auf dem Wasserbade bei 50°. Mit Äther aufgenommen, wäscht man dreimal mit eiskalter verdünnter Schwefelsäure, titriert freie Säure und wäscht mit kaltem Wasser die gebildete Seife heraus. Es resultiert das α -Chlor- α' -monomyristin.

Davon wurden 3 g wiederum in Chloroform gelöst, unter Pyridinzusatz mit Caprylchlorid verestert und wie oben weiter behandelt. Dieses Produkt wurde nun mit scharf getrocknetem Natriumlaurinat innig gemischt und im Ölbade 8 Stunden auf 150° erhitzt, wobei dem Kolben ein mit einem Natronkalkrohr verschlossener Rückflußkühler aufgesetzt wurde.

Das Produkt wurde mit viel Äther aufgenommen, vom ungelösten NaCl abfiltriert, mit Tierkohle kurz aufgeköcht, filtriert und mit Wasser gewaschen. Man extrahiert wieder mit Äther, dunstet den Äther ab, nimmt mit Alkohol auf und läßt auf Eis krystallisieren. Das Fett krystallisiert sehr schlecht, erstarrt bei 4,55° und schmilzt bei 18,8°. Nach 4 Wochen war das Produkt bereits merkbar nachgedunkelt, erstarrte erst bei +1° und schmolz wieder bei 13,4°. Diese

Anomalien hinsichtlich des Schmelzpunktes dieses Triglycerids dürften entweder auf eine Umlagerung oder auf Zersetzungserscheinungen zurückzuführen sein.

Verseifungszahl:

Einwage 2,2242 g.

Verbrauch an $n/2$ -KOH durch Verseifung 21,87 ccm.

Ber.: V.-Z. 275,91. Gef.: V.-Z. 275,90.

Molekulargewicht:

Berechnet für $C_{37}H_{70}O_6$:

Mol.-Gew. 610

Gefunden:

610,1

Darstellung von α -Caprylo- β -myristo- α' -laurin

Dargestellt aus α -Monolaurin und nachheriger zweistufiger Veresterung der beiden restlichen Hydroxylgruppen. Das α -Monolaurin wurde aus α -Monochlorhydrin und Natriumlaurinat auf dem Ölbad bei 180° hergestellt. Davon wurden 3 g in erster Stufe wie oben angegeben mit Caprylchlorid und in zweiter Stufe mit Myristylchlorid verestert. Es entstand ein Triglycerid in 54% Ausbeute, das sorgfältig getrocknet, dunkel und luftabgeschlossen aufbewahrt wurde. Unter Eiskühlung krystallisierte der Körper in Sternen, die bei $14,1^\circ$ schmolzen; er kommt somit dem Caprylo-myristolaurin, das Bömer¹⁾ aus Kokosfett isoliert hat, am nächsten.

Verseifungszahl:

Einwage 0,5243 g.

Verbrauch an $n/2$ -KOH durch Verseifung 5,12 ccm.

Ber.: V.-Z. 275,91. Gef.: V.-Z. 274,0.

Molekulargewicht:

Berechnet für $C_{37}H_{70}O_6$:

Mol.-Gew. 610

Gefunden:

614,8

Darstellung von α -Caprylo- β -myristo- α' -olein

Dargestellt aus α -Monocaprylin, Veresterung der α' -ständigen Gruppe durch Ölsäurechlorid und Ersatz der β -ständigen OH-Gruppe durch Myristinsäureanhydrid.

Das Monocaprylin wurde aus α -Monochlorhydrin und scharf getrocknetem Natriumcaprylat hergestellt und entstand

¹⁾ Bömer, Chem.-Ztg. 38, 844 (1914); Bömer u. Baumann, Z. f. Nahrungsm. 40, 97 (1920).

in 80% Ausbeute als farblose, aromatisch riechende Flüssigkeit. Dieses Monocaprylin wurde wieder, wie bekannt, mit frisch hergestelltem Oleochlorid verestert. Man leitet, um die Zersetzungsgefahr zu vermindern, während der Operation einen gut getrockneten Kohlendioxidstrom durch die Apparatur. Die β -ständige OH-Gruppe wurde mit Myristinsäureanhydrid verestert und das Triglycerid wie üblich weiter behandelt, krystallisiert und gereinigt.

In 60% Ausbeute entstand ein Glycerid, das zunächst schwach gelb gefärbt war, aber bereits nach 3 Wochen stark nachdunkelte. Der Schmelzpunkt von $10,5^{\circ}$ wurde erhalten, nachdem das Produkt in einer Eis-Kochsalzmischung zum Krystallisieren gebracht worden war. Der Erstarrungspunkt liegt ungefähr bei $-0,1^{\circ}$. Leicht löslich in Äther, Chloroform.

Verseifungszahl:

Einwage 1,7556 g.

Verbrauch an $n/2$ -KOH durch Verseifung 15,20 ccm.

Ber.: V.-Z. 248,2. Gef.: V.-Z. 242,9.

Molekulargewicht:

Berechnet für $C_{48}H_{90}O_6$:
Mol.-Gew. 892,0

Gefunden:
892,9

Darstellung von α -Caprylo- β -oleo- α' -myristin

Dargestellt aus α -Monomyristin, das aus α -Monochlorhydrin und scharf getrocknetem Natriummyristinat in einer Ausbeute von 70% gewonnen war, und nachheriger Veresterung der beiden restlichen Hydroxylgruppen durch betreffende Fettsäurechloride.

3 g des Monoglycerids wurden in 25 ccm Chloroform gelöst, mit 10 ccm Pyridin versetzt und mit Caprylchlorid verestert. Das Diglycerid entstand in einer Ausbeute von 77% und wurde mit Ölsäurechlorid unter Durchleiten trockener CO_2 verestert, mit kalter verdünnter Schwefelsäure gewaschen, getrocknet und durch Krystallisieren in Eis-Kochsalzmischung gereinigt.

Das Triglycerid entstand in einer Ausbeute von 65%. Es war gelb gefärbt und ziemlich dickflüssig. Es erstarrte bei etwa $3,5^{\circ}$ und schmolz bei $15,8^{\circ}$ klar durch. Leicht löslich in Äther, Alkohol und Chloroform.

Verseifungszahl:

Einwage 0,2032 g.

Verbrauch an n/2-KOH durch Verseifung 1,76 cem.

Ber.: V.-Z. 243,2. Gef.: V.-Z. 243,0.

Molekulargewicht:

Berechnet für $C_{48}H_{90}O_6$:

Mol.-Gew. 692,0

Gefunden:

692,8

Darstellung von α -Oleo- β -caprylo- α' -myristin

Dargestellt aus α -Monomyristin, Chlorierung der α' -ständigen Hydroxylgruppe, die dann mit Natriumoleat zur Reaktion gebracht wurde. Die β -ständige OH-Gruppe wurde mit Caprylchlorid verestert. Der Umweg über das α -Monomyristin- α' -chlorhydrin wurde aus folgenden Gründen gewählt: Das Ölsäurechlorid als Chlorid einer ungesättigten Säure ist sehr zersetzlich und dunkelt bei kurzem Stehen an Licht und Luft sehr nach. Ebenso liegen die Verhältnisse bei Ölsäureanhydrid, was auch zur Einführung des Ölsäurerestes hätte dienen können. Daher wurde versucht, die Ausbeute auf obigem Wege zu verbessern.

α -Monomyristin, hergestellt nach dem Verfahren von Guth, wurde mit Thionylchlorid chloriert und mit der berechneten Menge Natriumoleat gemischt und 8 Stunden auf 150° erhitzt, wobei durch den Kolben ein kräftiger trockener Kohlendioxidstrom geleitet wurde. Das Diglycerid wurde mit Äther aufgenommen, mit Tierkohle gekocht, heiß abfiltriert und gewaschen. Mehrmals aus Äther und Alkohol umkrystallisiert, ergab sich ein Produkt von salbenartiger Konsistenz, das sich bei etwa $20-23^\circ$ verflüssigte. Die Ausbeute betrug 80%.

Davon wurden 3 g in Chloroform gelöst, mit Pyridin versetzt und, wie bereits angegeben, mit Caprylchlorid verestert. Das Fett, das in 67% Ausbeute gewonnen wurde, erstarrte bei $6,7^\circ$, schmolz wieder bei $14,8^\circ$ und dürfte nach Schmelzpunkt und Verseifungszahl das Glycerid sein, das Bömer¹⁾ aus dem Palmkernöl isoliert hat. Die beiden Iso-

¹⁾ Chem. Umschau 30, 202 (1923).

meren unterscheiden sich bei vorliegendem Glycerid gut durch den Schmelzpunkt.

Verseifungszahl:

Einwage 0,9021 g.

Verbrauch an $n/2$ -KOH durch Verseifung 7,81 cem.

Ber.: V.-Z. 248,2. Gef.: V.-Z. 242,93.

Molekulargewicht:

Berechnet für $C_{18}H_{36}O_2$:

Mol.-Gew. 692,0

Gefunden:

692,9

Das Fett ist leicht löslich in Äther, Alkohol von 70° und Chloroform.

Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium
der Universität Gießen

Beitrag zur Kenntnis der Reduktion aromatischer
Mono- und Polynitroverbindungen

Von

K. Brand und A. Modersohn

[11. Mitteilung über die Reduktion von Nitro- und Polynitro-
verbindungen¹⁾]

(Eingegangen am 16. August 1928)

Die Reduktion aromatischer Mononitroverbindungen verläuft, von einigen gut begründeten Ausnahmen abgesehen, gemäß dem Haberschen Schema²⁾, das entsprechend erweitert auch für die aromatischen Polynitroverbindungen gilt.³⁾ Wir sind auch sehr gut über die Versuchsbedingungen unterrichtet, welche einzuhalten sind, um zu den im Haberschen Schema vereinigten Reduktionsprodukten der Mononitroverbindungen zu gelangen. Wir wissen, daß die Reduktion der Mononitroverbindungen zu Aminen am besten in Gegenwart von Mineralsäuren mit kräftigen Reduktionsmitteln, die Umwandlung in Azoxy-, Hydrazo- und Azoverbindungen am zweckmäßigsten in Gegenwart von Alkali und die Herstellung von β -Arylhydroxylaminen in „neutralen“ Medien zu erfolgen hat. So gelingt die Darstellung von β -Arylhydroxylaminen auf rein chemischem Wege durch Reduktion von Mononitroverbindungen mit Zinkstaub in Gegenwart von Chlorcalcium oder anderen Salzen.⁴⁾

¹⁾ Eine kurze Mitteilung durch K. Brand erfolgte schon am 21. 4. 28 auf der Vers. der Doz. für Chemie an südwestdeutschen Hochschulen in Darmstadt.

²⁾ F. Haber, Z. f. El.-Chem. 4, 506 (1898); F. Haber u. C. Schmidt, Ph. Ch. 32, 271 (1900).

³⁾ K. Brand, Die elektrochemische Reduktion organischer Nitro-
körper usw., Stuttgart 1908.

⁴⁾ E. Bamberger, Ber. 27, 1847, 1549 (1894); 28, 248, 1222 (1895);
30, 4259, Anm. 1 (1906); E. Bamberger u. F. Brady, Ber. 33, 3642

Sie kann auch erfolgen durch Reduktion mit Zinkamalgam in Gegenwart von Aluminiumsulfat¹⁾, oder mit Aluminiumamalgam in feuchtem Äther²⁾ oder aber auch mit Schwefelammonium in der Kälte.³⁾ Auch auf elektrochemischem⁴⁾ und katalytischem Wege⁵⁾ sind β -Arylhydroxylamine erhalten worden.

Nitro- β -arylhydroxylamine sind ebenfalls mit Schwefelammonium⁶⁾ aus den entsprechenden Polynitroverbindungen erhalten und auch auf elektrochemischem⁷⁾ und katalytischem⁸⁾ Wege dargestellt worden. Es liegt natürlich nahe, die bekannte Zinkstaub-Chlorcalcium-Methode zur Herstellung von β -Arylhydroxylaminen auf die Reduktion von Polynitroverbindungen zu übertragen, um so in bequemer Weise auf rein chemischem Wege zu Nitro- β -arylhydroxylaminen zu gelangen. Es ist bereits in einer der ersten Mitteilungen⁹⁾ über die Gewinnung von β -Arylhydroxylaminen auch die des m-Nitro- β -phenylhydroxylamins durch Reduktion von m-Dinitrobenzol mit Zinkstaub in Gegenwart von Chlorcalcium beschrieben

(1900); E. Bamberger u. A. Blesing, Ber. 33, 3623 (1900); E. Bamberger u. F. Pyman, Ber. 36, 2700 (1903); 42, 2312 (1909); A. Wohl, Ber. 27, 1434 (1894); D.R.P. 84138 (1895); E. Fischer, Anleitung zur Darstellung organischer Präparate; L. Gattermann-H. Wieland, Die Praxis des organischen Chemikers.

¹⁾ E. Bamberger u. M. Knecht, Ber. 29, 864 (1896).

²⁾ H. Wislicenus, Ber. 29, 894 (1896).

³⁾ R. Willstätter u. Kubli, Ber. 41, 1936 (1908); H. Goldschmidt, Z. f. El.-Chem. 9, 725 (1903); Ph. Ch. 71, 487 (1910); O. Baudisch u. H. Rom, Ber. 49, 203 (1916); O. Baudisch, A. E. Pistor u. B. Sielenblatt, Ber. 49, 191 (1916).

⁴⁾ F. Haber, Z. f. El.-Chem. 4, 506 (1898); F. Haber u. C. Schmidt, Ph. Ch. 32, 271 (1900); K. Brand, Ber. 38, 3076 (1905); K. Brand u. E. Stohr, Ber. 39, 4058 (1906); 42, 2478 (1909).

⁵⁾ K. Brand u. J. Steiner, Ber. 55, 875 (1922).

⁶⁾ Cohen u. Picton, Chem. Zentralbl. 1902, I, 115; 1905, II, 1330; Cohen u. Dakin, Soc. 81, 26 (1902); Cohen u. McCandlish, Soc. 87, 1257 (1905); vgl. auch Lapworth, Pearson u. Haworth, Soc. 119, 765, 768 (1921); Chem. Zentralbl. 1921, II, 720. Diese Forscher arbeiten mit KSH in Gegenwart von Benzol; bei Polynitroverbindungen versagt diese Methode. K. Brand, dies. Journ. [2] 74, 484 (1906).

⁷⁾ K. Brand, Ber. 38, 4006 (1905); K. Brand u. H. Zoeller, Ber. 40, 3324 (1907); K. Brand, Ber. 44, 2045 (1911); K. Brand u. Th. Eisenmenger, dies. Journ. [2] 87, 487 (1913).

⁸⁾ A. Wohl, Ber. 27, 1434 (1894); D.R.P. 84138 (1895).

worden. Aber es konnte schon vor längerer Zeit der Nachweis erbracht werden¹⁾, daß die dort beschriebene, bei 178° schmelzende, als m-Nitro- β -phenylhydroxylamin angesprochene Verbindung, nicht das gewünschte m-Nitro- β -phenylhydroxylamin war, sondern ein oder mehrere(?) Umwandlungsprodukte des m-Nitro- β -phenylhydroxylamins, vielleicht m,m'-Dinitroazobenzol vermischt mit Polyazoxyverbindungen. Das auf elektrochemischem und katalytischem Wege dargestellte m-Nitro- β -phenylhydroxylamin schmilzt nicht bei 178°, sondern bei 118°, und zeigt auch ganz andere Eigenschaften als die mit Zinkstaub und Chlorcalcium gewonnene Verbindung.¹⁾

Welches sind nun die Gründe für das Versagen der sonst so bewährten Zinkstaub-Chlorcalcium-Methode bei der Reduktion von m-Dinitrobenzol? Nach der allgemein herrschenden Ansicht bleibt die zunächst neutrale Mischung aus wäßrigem Alkohol, Chlorcalcium und Zinkstaub auch nach Zusatz der Nitroverbindungen und während der Reduktion neutral. Wie der eine von uns fand, ist diese Meinung nicht richtig, vielmehr wird, sobald die Reduktion einsetzt, die Mischung deutlich alkalisch und zwar nicht nur gegen Lackmus, sondern auch gegen Phenolphthalein. Hiervon kann man sich leicht durch folgende einfache Reagenzglasversuche überzeugen.

Versuch 1. In einem weiten Reagenzglas werden 10 ccm einer 2 prozent. Chlorcalciumlösung mit einigen Tropfen Phenolphthaleinlösung und einer Messerspitze voll Zinkstaub versetzt. Die Mischung bleibt auch beim Aufkochen farblos. Auf Zusatz von 4 ccm einer 10 prozent. alkoholischen Nitrobenzollösung nimmt die Mischung aber, namentlich bei erneutem Kochen, eine sattrote Farbe an und färbt natürlich auch rotes Lackmuspapier intensiv blau. Sie reagiert mithin jetzt alkalisch.

Versuch 2. 10 ccm einer 2 prozent. Chlorcalciumlösung werden in einem weiten Reagenzrohr mit einigen Tropfen Phenolphthaleinlösung und einer Messerspitze voll Zinkstaub versetzt. Die zunächst farblose Flüssigkeit nimmt nach Zusatz von 4 ccm einer 10 prozent. alkoholischen Nitrobenzollösung oder von einigen Tropfen Nitrobenzol nach einiger Zeit auch bei

¹⁾ K. Brand, Ber. 38, 4006 (1905).

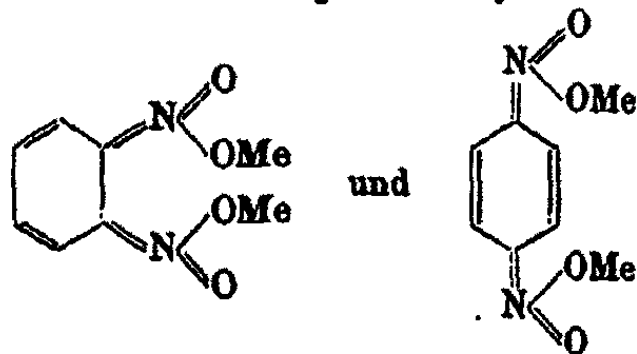
Reduktion aromatischer Nitroverbindungen 163

Raumtemperatur rote Farbe an, und zwar zunächst in der Nähe des Zinkstaubes. Auch gegen Lackmuspapier reagiert natürlich die Flüssigkeit alkalisch.

Um dem Einwande zu begegnen, daß bei diesen Versuchen das Phenolphthalein lediglich durch irgendwelche im Zinkstaub vorhandene Verunreinigungen gerötet wird (vgl. Versuch 4), haben wir beim letzten Versuche statt des Zinkstaubes erst Zinkwolle und dann auch Zinkgranalien benutzt. Hier tritt beim Stehen — das ist sehr gut bei den Zinkgranalien zu sehen! — an der Metalloberfläche intensiv rote Farbe in der Flüssigkeit auf. Dieselbe Erscheinung beobachteten wir auch, als wir die Zinkgranalien erst mit verdünnter Salzsäure behandelten und letztere dann durch Wasser und Chlorcalciumlösung vollständig verdrängten.

Versuch 3. In einem weiten Reagenzrohr werden 5 ccm einer 2 prozent. Chlorcalciumlösung mit einigen Tropfen Phenolphthaleinlösung, 5 ccm Alkohol und einer Messerspitze voll Zinkstaub versetzt. Die auch beim Kochen farblos bleibende Lösung wird nach Zusatz von 4 ccm einer alkoholischen 5 prozent. Lösung von 2,6-Dinitrotoluol¹⁾ beim erneuten Kochen

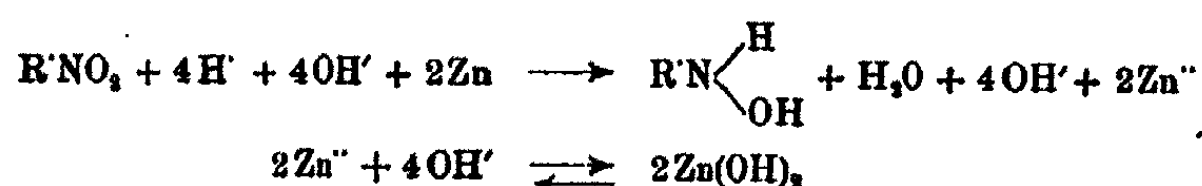
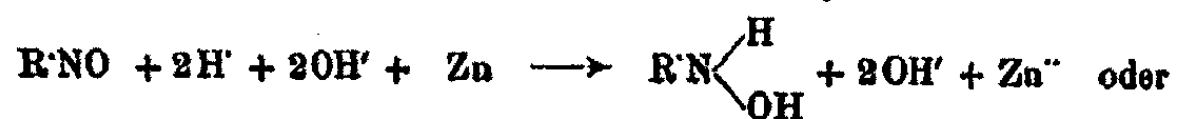
¹⁾ Anmerkung. Für den Versuch 3 wurde 2,6-Dinitrotoluol gewählt, da es schneller in reiner Form zu erhalten ist als m-Dinitrobenzol. Er gelingt auch mit ganz reinem m-Dinitrobenzol. Sowohl das käufliche als auch das nach Gattermann-Wieland bereitete m-Dinitrobenzol enthalten selbst nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Alkohol noch 1,2- und 1,4-Dinitrobenzol. Nach Willgerodt [Ber. 25, 608 (1892)] soll rohes m-Dinitrobenzol auch Dinitrothiophen enthalten. o- und p-Dinitrobenzol sind nur durch eine besondere, viel Material verbrauchende Reinigungsmethode restlos zu entfernen. Führt man den Versuch 3 mit nur durch Umkrystallisieren aus Alkohol gereinigtem m-Dinitrobenzol ohne Zusatz von Phenolphthalein aus, so nimmt die alkalisch werdende Flüssigkeit erst gelbe, dann blau bis rote Farbe an. Es bilden sich die farbigen Salze des o- und p-diacet-Dihydrodinitrobenzols:



Bei längerem Kochen werden diese reduziert und die Flüssigkeit ver-

nach einiger Zeit sattrot. Nimmt man denselben Versuch bei Raumtemperatur vor, so rötet sich die Flüssigkeit erst nach längerem Stehen.

Die eigentliche Ursache für das Auftreten der alkalischen Reaktion vermochten wir noch nicht zu ermitteln. Frisch gefälltes Zinkhydroxyd reagiert gegen Phenolphthalein neutral, und auch eine Lösung von Chlorcalcium blieb sowohl bei 24 stündigem Stehen mit frisch gefälltem Zinkhydroxyd als auch beim Kochen mit frisch gefälltem Zinkhydroxyd gegen Phenolphthalein neutral. Die Bildung der die alkalische Reaktion der Reduktionsflüssigkeit bedingenden Hydroxylionen hängt fraglos unmittelbar mit dem Reduktionsvorgange selbst und mit hierbei entstehenden Verbindungen zusammen. Die Reaktion kann man, ohne damit die sich in der Flüssigkeit abspielenden Vorgänge restlos wiederzugeben, folgendermaßen formulieren:



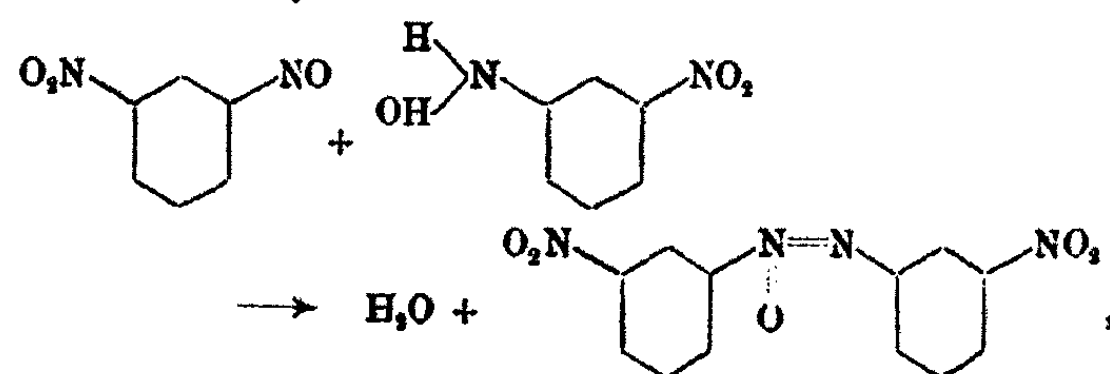
In diesen Gleichungen spielt das Chlorcalcium keine Rolle, sondern nur das Wasser. Es war daher zu erwarten, daß beim Behandeln von Nitrobenzol mit Zinkstaub und destilliertem Wasser in Gegenwart von Phenolphthalein ebenfalls eine rote Lösung entsteht. Das ist tatsächlich der Fall. Am sichersten läßt sich folgender Versuch reproduzieren:

Versuch 4. Zu einigen Kubikzentimetern destilliertem Wasser fügt man Phenolphthaleinlösung und eine kräftige Messerspitze voll Zinkstaub. Dabei färbt sich die Flüssigkeit gelegentlich ganz blaß rosa. Erwärmt man aber die Mischung zum Sieden, so verschwindet die Spur rosaer Farbe, und fügt man zu der jetzt farblosen, noch heißen Flüssigkeit einige Tropfen Nitrobenzol, so nimmt sie satt rote Farbe an.

liert ihre blaue bis rote Farbe [J. Meisenheimer, Ber. 36, 4174 (1903) und J. Meisenheimer u. E. Patzig, Ber. 39, 2526 (1906)].

Das obige Formelschema soll lediglich zeigen, daß bei dem Reduktionsvorgang infolge Verschwindens von Wasserstoffionen die Flüssigkeit alkalisch wird. Natürlich muß aber auch mit der Möglichkeit gerechnet werden, daß das in Ionenzustand übergehende Zink sich mit bei der Reduktion entstehenden Verbindungen zu komplexen Zinkverbindungen umsetzt, die nicht nur basisch genug sind, um Phenolphthalein zu röten, sondern auch eine gewisse Stabilität in Lösung besitzen. Die nähere Untersuchung zur vollständigen Aufklärung der beschriebenen Reaktion ist im Gange.

Zunächst war für uns wichtig, daß diese einfachen Versuche den Grund für das Versagen der Zinkstaub-Chlorcalcium-Methode bei der Reduktion von *m*-Dinitrobenzol zu *m*-Nitro- β -phenylhydroxylamin zeigten. Schon vor längerer Zeit hat Kowallek in einer von Brand veranlaßten Untersuchung feststellen können, daß die Vereinigungsgeschwindigkeit von *m*-Nitronitrosobenzol und *m*-Nitro- β -phenylhydroxylamin zu *m,m'*-Dinitroazoxybenzol auch in neutraler Lösung bedeutend größer ist als die von Nitrosobenzol und β -Phenylhydroxylamin zu Azoxybenzol unter den gleichen Bedingungen.¹⁾ Es ist auch in Betracht zu ziehen, daß nicht nur die Vereinigung von *m*-Nitronitrosobenzol und *m*-Nitro- β -phenylhydroxylamin zu *m,m'*-Dinitroazoxybenzol:

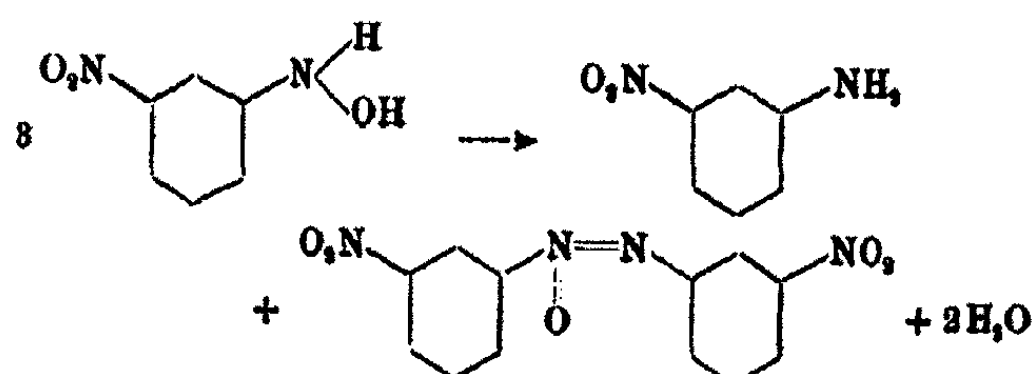


sondern auch die Umwandlung von *m*-Nitro- β -phenylhydroxylamin in *m*-Nitranilin und in *m,m'*-Dinitroazoxybenzol

¹⁾ Zum Umsatz von 50% der vorhandenen Nitroso- und Hydroxylaminverbindungen waren in alkoholischer Lösung bei 0° nötig:

<i>m,m'</i> -Dinitroazoxybenzol	in $\frac{1}{10}$ -mol. Lösung:	etwa	4 Min.
Azoxybenzol	" $\frac{1}{10}$ "	"	28 "
<i>m,m'</i> -Dinitroazoxybenzol	" $\frac{1}{10}$ "	"	5 "
Azoxybenzol	" $\frac{1}{10}$ "	"	55 "

Nähere Mitteilung hierüber folgt später.



schon durch geringe Hydroxylionenkonzentrationen sehr stark beschleunigt wird. Da nun die Flüssigkeit bei der Reduktion von Mono- und Polynitroverbindungen mit Zinkstaub und Chlorcalcium deutlich alkalisch wird, so sind hier die Bedingungen für die beiden eben formulierten Vorgänge besonders günstig. Die an sich schon sehr hohe Bildungsgeschwindigkeit des m,m'-Dinitroazoxybenzols erfährt unter diesen Umständen eine weitere Steigerung durch die Hydroxylionen und wird so größer als die Reduktionsgeschwindigkeit von m-Nitronitrosobenzol zu m-Nitro- β -phenylhydroxylamin. Die Bildung von m,m'-Dinitroazoxybenzol tritt infolgedessen auf Kosten der von m-Nitro- β -phenylhydroxylamin in den Vordergrund.

Die Bildungsgeschwindigkeit des Azoxybenzols ist an sich schon viel kleiner als die des m,m'-Dinitroazoxybenzols. Sie wird durch die in der Reduktionsflüssigkeit herrschende Hydroxylionenkonzentration zwar auch vergrößert, aber doch nicht in solchem Maße, daß sie die Reduktionsgeschwindigkeit des Nitrosobenzols zum β -Phenylhydroxylamin übersteigt. Letzteres bleibt daher das Hauptprodukt der Reduktion von Nitrobenzol mit Zinkstaub und Chlorcalcium. Das gleiche gilt für die Homologen des Nitrobenzols, die ebenfalls mit Zinkstaub und Chlorcalcium erfolgreich in die entsprechenden β -Arylhydroxylamine verwandelt werden können.¹⁾

Nachdem der Grund für das Versagen der Zinkstaub-Chlorcalcium-Methode bei der Herstellung von Nitroarylhydroxylaminen in der alkalischen Reaktion der Reduktionsflüssigkeit erkannt worden ist, bietet dessen Beseitigung keine Schwierigkeiten mehr. Es ist nur nötig, die bei der Reduktion

¹⁾ Nach E. Bamberger u. A. Riesing, Ann. Chem. 316, 257 (1901), vermindern Methylgruppen in o- und p-Stellung zur -NO- und -NH.OH-Gruppe die Kondensationsgeschwindigkeit zu den entsprechenden Azoxyverbindungen.

entstehenden Hydroxylionen durch vorsichtigen Zusatz von Säuren oder von sauren Salzen, den man der Reduktionsflüssigkeit von vornherein gibt, sofort bei ihrer Bildung abzufangen. Doch ist hierbei darauf zu achten, daß der Säurezusatz nicht zu groß bemessen wird. Eine zu hohe Wasserstoffionenkonzentration könnte nicht nur die Reduktionsgeschwindigkeit der Nitroarylhydroxylamine, sondern auch die Bildungsgeschwindigkeit der entsprechenden Dinitroazoxyverbindungen vergrößern¹⁾, und statt der gewünschten Nitroarylhydroxylamine würden beträchtliche Mengen von Nitroaminen und Dinitroazoxyverbindungen erhalten werden. Wir haben sehr gute Resultate mit Essigsäure erhalten, die wir in den allermeisten Fällen der Bequemlichkeit wegen für die präparative Darstellung von Nitro- β -arylhydroxylaminen benutzten. Aber auch anorganische Säuren, sowie saure Salze anorganischer und organischer Säuren können mit Erfolg benutzt werden, wie im experimentellen Teile gezeigt werden wird.

Auch die Reduktionsmethode mit Zink und Salmiak haben wir auf ihre Brauchbarkeit zur Herstellung von Nitro- β -arylhydroxylaminen untersucht. Von dieser Methode durften von vornherein günstigere Ergebnisse erwartet werden als von der mit Zink und Chlorcalcium; denn in verdünnten Ammoniaklösungen sinkt auf entsprechenden Zusatz von Salmiak die Hydroxylionenkonzentration so weit, daß diese Lösungen wohl noch gegen Lackmus aber nicht mehr gegen Phenolphthalein alkalisch reagieren. Bei der Reduktion mit Zinkstaub und Salmiak war also von vornherein zu erwarten, daß die Flüssigkeit eine viel geringere Hydroxylionenkonzentration — mit Lackmus, nicht aber mit Phenolphthalein nachweisbar — annehmen würde als bei der Reduktion mit Zinkstaub und Chlorcalcium. Dies ist, wie folgende Versuche zeigen, der Fall.

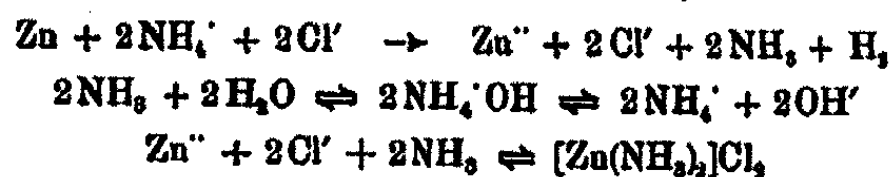
Versuch 5. Werden 10 ccm einer 5prozent., gegen Lackmus neutral reagierenden Salmiaklösung mit einer Messerspitze voll Zinkstaub geschüttelt, so färbt die Lösung rotes Lackmuspapier blau, läßt aber Phenolphthalein unverändert. Auch nach Zusatz von 4 ccm einer 10prozent. alkoholischen

¹⁾ Doch reicht der Einfluß der Wasserstoffionen auf die Bildungsgeschwindigkeit von Azoxyverbindungen nicht entfernt an den der Hydroxylionen heran.

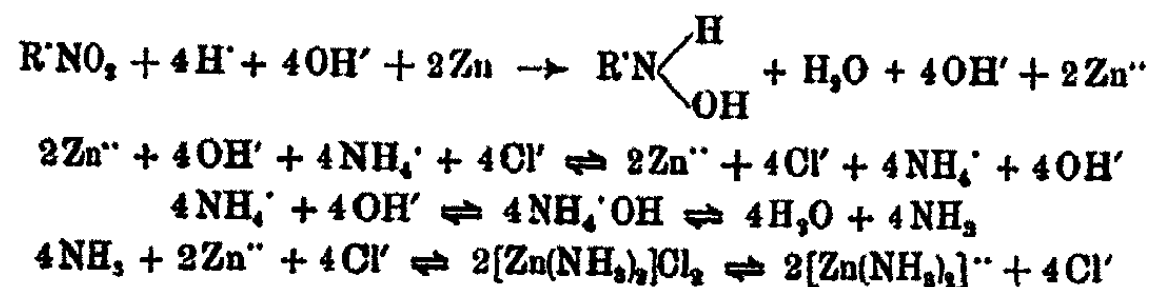
Nitrobenzollösung oder einigen Tropfen Nitrobenzol bleibt die Flüssigkeit gegen Lackmus alkalisch und gegen Phenolphthalein neutral (vgl. oben). Beim Aufkochen der Mischung entweicht Ammoniak und die Alkalität der Flüssigkeit nimmt ab, wie der Übergang der blauen Farbe des Lackmuspapiers in violett bis violettrot erkennen läßt.

Versuch 6. Wie Versuch 5, doch anstatt der 10 prozent. Nitrobenzollösung werden 4 ccm einer 5 prozent. alkoholischen Lösung von 2,6-Dinitrotoluol zugegeben. Die Flüssigkeit reagiert alkalisch gegen Lackmus, neutral gegen Phenolphthalein. Beim Kochen entweicht Ammoniak, wie bei Versuch 5.

Zinkstaub und Salmiaklösung reagieren mithin schon in Abwesenheit einer Nitroverbindung unter Bildung von Hydroxylionen miteinander. Die sich hierbei abspielenden Vorgänge können folgendermaßen formuliert werden¹⁾:



Sobald die Reduktion der Nitroverbindungen einsetzt, können noch folgende Reaktionen in Betracht kommen²⁾:



Es ist zunächst unerheblich, ob die wiedergegebenen Gleichungen die sich abspielenden Prozesse restlos erfassen. Es mag zurzeit genügen, daß sie die in der Salmiaklösung unter dem Einfluß von Zinkstaub und Nitroverbindung sich ausbildende alkalische Reaktion begründen. Daß diese Alkalität niemals einen so hohen Grad erreichen kann wie bei der Reduktion mit Zinkstaub und Chlorcalcium, ist verständlich,

¹⁾ Vgl. hierzu auch F. Förster, Elektrochemie wäßriger Lösungen. 2. Aufl. 1915, S. 198. Leipzig.

²⁾ Natürlich muß auch hier mit der Möglichkeit gerechnet werden, daß sich Komplexverbindungen des Zinks mit bei der Reduktion entstehenden Verbindungen bilden. Auch diese Frage wird experimentell geprüft.

wenn man den die Hydroxylionenkonzentration herabmindernden Einfluß des Salmiaks¹⁾ in Betracht zieht. Die Bedingungen für die Herstellung von β -Arylhydroxylaminen sind also von vornherein bei der Reduktion mit Zinkstaub und Salmiak fraglos günstiger als mit Zinkstaub und Chlorcalcium. Im Laboratorium wird daher ja wohl β -Phenylhydroxylamin auch meist durch Reduktion von in gekühlter Salmiaklösung suspendiertem Nitrobenzol hergestellt. Aber auch bei höherer Temperatur ist die Salmiak-Zinkstaub-Methode mit Erfolg zur Herstellung von Homologen des β -Phenylhydroxylamins benutzt worden.²⁾

Die Reduktion größerer Mengen von Polynitroverbindungen muß wegen deren mäßiger Löslichkeit in kaltem verdünnten Alkohol bei erhöhter Temperatur erfolgen. Wie sich die Polynitroverbindungen bei höherer Temperatur gegen Zinkstaub und Salmiak — bei der geringen Beständigkeit der sich von ihnen ableitenden Nitroso- und Hydroxylaminoverbindungen auch gegen sehr geringe Hydroxylionenkonzentration — verhalten würden, war nicht vorauszusehen.

Die Beobachtung, daß manche Polynitroverbindungen mit Schwefelammonium in der Kälte Nitroarylhydroxylamine geben³⁾, gestattete keineswegs einen sicheren Schluß auf deren Verhalten gegen Zinkstaub und Salmiak in der Wärme. Schwefelammonium ist ein sehr schnell wirkendes Reduktionsmittel und bei seiner Verwendung erfolgt die Reduktion im homogenen System, Zinkstaub und Salmiak wirken langsamer und die Reduktion spielt sich im heterogenen System ab.

Die experimentelle Prüfung dieser Frage hat ergeben, daß m-Dinitrobenzol von Zinkstaub und Salmiak in heißer alkoholischer Lösung zwar zu m-Nitro- β -phenylhydroxylamin reduziert wird, obgleich dabei Ammoniakdämpfe entweichen.

¹⁾ Eine Herabminderung der Hydroxylionenkonzentration kann auch noch durch Komplekssalzbildung $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ und $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ bewirkt werden.

²⁾ E. Bamberger u. A. Riesing, Ber. 33, 3623 (1900) und Ann. Chem. 316, 257 (1901). Nach Angabe dieser beiden Autoren ist für einen günstigen Reduktionsverlauf die Temperatur der Reduktionsflüssigkeit zu mäßigen und die Bildung von Ammoniakdämpfen zu vermeiden, vgl. auch v. Pechmann u. A. Nold, Ber. 31, 559 (1898).

³⁾ Vgl. Ann. 6, 8. 161.

Doch das erhaltene rohe m-Nitro- β -phenylhydroxylamin besaß ein wenig Vertrauen erweckendes Aussehen und verschmierte beim Umkrystallisieren. Verhältnismäßig gute Ergebnisse hatte dagegen die Reduktion des 2,6-Dinitrotoluols mit Zinkstaub und Salmiak, trotz der auch hierbei entweichenden Ammoniakdämpfe. 2-Nitro-6-hydroxylaminotoluol ist wohl infolge der zur Hydroxylaminogruppe orthoständigen Methylgruppe¹⁾ gegen geringe Hydroxylionenkonzentrationen unempfindlicher als m-Nitro- β -phenylhydroxylamin. Es muß mithin in jedem Falle besonders geprüft werden, ob die Zinkstaub-Salmiak-Methode zur Reduktion geeignet ist. Dieser Mangel der Zinkstaub-Salmiak-Methode läßt sich in gleicher Weise wie bei der Zinkstaub-Chlorcalcium-Methode durch Zusatz von Säuren beseitigen. In Gegenwart von Essigsäure liefert auch m-Dinitrobenzol mit Zinkstaub und Salmiak ohne Schwierigkeiten m-Nitro- β -phenylhydroxylamin.

Selbstverständlich kann man mit Zinkstaub und Chlorcalcium in Gegenwart von Säuren, z. B. Essigsäure, auch mit guter Ausbeute Mononitroverbindungen in β -Arylhydroxylamine verwandeln.²⁾ Die Beseitigung der Hydroxylionen durch Säurezusatz dürfte namentlich dann Vorteile haben, wenn es sich um die Herstellung größerer Mengen von β -Arylhydroxylaminen handelt, wenn also mit einer längeren Einwirkung der alkalischen Flüssigkeit auf die gebildeten β -Arylhydroxylamine gerechnet werden muß.

Versuche

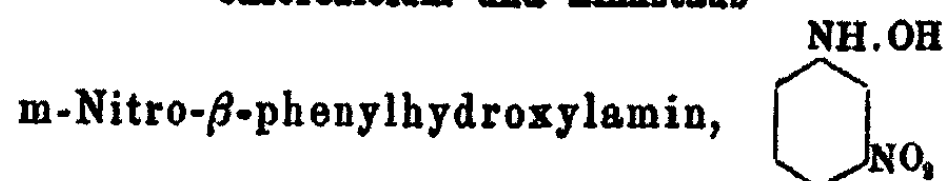
Die Versuche wurden in einem Rundkolben auf dem siedenden Wasserbade vorgenommen. Die Öffnung des Rundkolbens wurde durch einen mit drei Schenkeln versehenen Aufsatz verschlossen. Der eine schräg stehende, seitliche kleinere, etwa 4 cm lange Schenkel hatte einen inneren Durchmesser von 1 cm. Er diente zum Einfüllen des Zinkstaubs und wurde bei Nichtgebrauch mit einem Stopfen verschlossen. Der

¹⁾ Ann. 2, S. 169.

²⁾ So gelang die Darstellung von β -Phenylhydroxylamin, p- β -Tolyl- β -hydroxylamin, p-Chlor- β -phenylhydroxylamin, 1- β -Naphthylhydroxylamin und anderen Arylhydroxylaminen mit recht guter Ausbeute.

andere seitlich schrägstehende Schenkel vom inneren Durchmesser von 3 cm, der als Rückflußkühler ausgebildet und 25 cm lang war, besaß in einer Entfernung von 4 cm von dem äußeren Ende eine Öffnung, um der Luft den Austritt zu gestatten. Er nahm ein von Kühlwasser durchflossenes Rohr auf (Durchmesser 2 cm, Länge 25 cm). Durch den mittleren, senkrecht stehenden Schenkel mit einer Länge von 7 cm und einem Durchmesser von 1,5 cm, wurde der Rührer in den Kolben eingeführt. Dieser Schenkel nahm einen gut passenden Kork, der zur Führung des Rührers ein Glasrohr trug, auf. Die Abdichtung des Rührers erfolgte recht erfolgreich lediglich durch ein Stückchen Gummischlauch von etwa 5 cm Länge, das über die Glasrohrführung gezogen wurde, und das den Rührer möglichst dicht umschloß, ohne dessen schnelle Bewegung zu hemmen. Bei der Herstellung von Nitroarylhydroxylaminen ist eine kräftige Durchmischung der Reduktionsflüssigkeit dringend zu empfehlen, um die Reduktion mehrerer Nitrogruppen auf ein Minimum herabzudrücken.

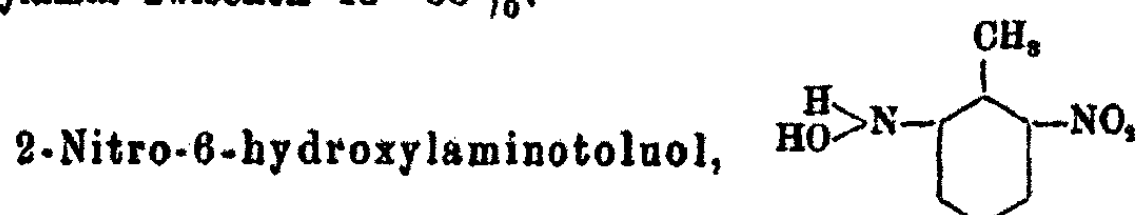
Chlorcalcium und Zinkstaub



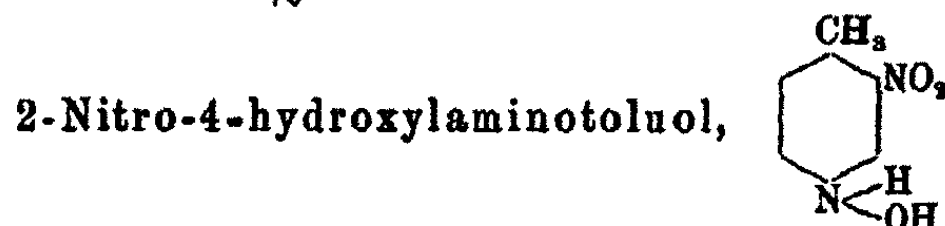
Die Lösung von 10 g m-Dinitrobenzol in 70 ccm reinem Alkohol, 80 ccm Wasser, 2 g Chlorcalcium und 40—45 Tropfen Eisessig¹⁾ wurde in dem oben beschriebenen Rundkolben auf dem Wasserbade zum Sieden erhitzt und unter kräftigem und ununterbrochenem Rühren innerhalb von 30—35 Minuten mit 12 g 80 prozent. Zinkstaub (Gehalt vorher bestimmen!) in kleinen Portionen versetzt. Nachdem der gesamte Zinkstaub eingetragen worden war, wurde der ausgeschiedene Zinkoxydschlamm abgesaugt und auf der Nutsche mit etwas heißem Alkohol gut nachgewaschen. Das gelbe bis braune Filtrat wurde auf dem Wasserbade unter vermindertem Druck von so viel Alkohol durch Destillation befreit, daß sich die Flüssigkeit eben trübte.

¹⁾ Bei Versuchen, die genau so ausgeführt wurden, wie der im folgenden beschriebene, bei denen aber die Essigsäure weggelassen wurde, erhielten wir Kondensations- und Umwandlungsprodukte des m-Nitro- β -phenylhydroxylamins.

Sie wurde mit Eis gekühlt und vorsichtig unter ständigem Umrühren mit kleinen Eisstückchen versetzt. Das ausgeschiedene m-Nitro- β -phenylhydroxylamin wurde beim Reiben mit einem Glasstabe fest. Es wurde abgesaugt, gut auf Ton abgepreßt und aus trockenem heißen Benzol umkrystallisiert. Zu langes Erhitzen ist hierbei unbedingt zu vermeiden. Das m-Nitro- β -phenylhydroxylamin wurde in gelb-braunen Krystallen vom Schmp. 118° und mit den von Brand ¹⁾ angegebenen Eigenschaften erhalten. Die Ausbeuten an rohem m-Nitro- β -phenylhydroxylamin mit einem Gehalt ²⁾ von 75—80% an m-Nitro- β -phenylhydroxylamin schwankten zwischen 70—90%, an reinem bei 118° schmelzendem (100 prozent.) m-Nitro- β -phenylhydroxylamin zwischen 43—58%.



2,6-Dinitrotoluol wurde in der eben beschriebenen Weise reduziert, und die Reduktionsflüssigkeit in der gleichen Weise aufgearbeitet. 2-Nitro-6-hydroxylaminotoluol läßt sich sehr gut aus trockenem Chloroform umkrystallisieren und wird manchmal in der gelben und manchmal in der farblosen Form erhalten. Es schmilzt bei 120 — 121° (korr.). Die farblose Form geht bei 108° in die gelbe Form über und schmilzt dann ebenfalls bei 120 — 121° .¹⁾ Die Ausbeute an rohem 2-Nitro-6-hydroxylaminotoluol (Gehalt 79% an reiner Verbindung) betrug etwa 90%, die Ausbeute an umkrystallisiertem 2-Nitro-6-hydroxylaminotoluol 60—68%.



2,4-Dinitrotoluol wurde in gleicher Weise reduziert wie das m-Dinitrobenzol. Die von dem Zinkoxydschlamm abgesaugte Flüssigkeit schied schon in der Saugflasche, wenn

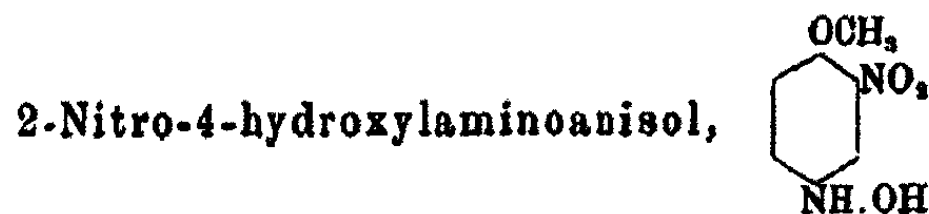
¹⁾ Vgl. Anm. 5 u. 7, S. 161.

²⁾ Über die titrimetrische Gehaltsbestimmung der β -Arylhydroxylamine wird später Mitteilung erfolgen.

auch nur in sehr geringer Menge feine Kryställchen — wahrscheinlich Dinitroazoxytoluol — ab, die vor dem Abdestillieren des Alkohols abfiltriert wurden. Das Filtrat wurde durch Destillation auf dem Wasserbade im Vakuum vom größten Teile des Alkohols befreit, doch darf hier die Destillation nicht bis zur beginnenden Trübung getrieben werden. Der Rückstand wird in der oben beim m-Nitro- β -phenylhydroxylamin angegebenen Weise weiter behandelt. Das rohe 2-Nitro-4-hydroxylaminotoluol wäscht man auf der Nutsche gut mit Wasser aus, dem man auf 250 cem 5 Tropfen konzentrierte Salzsäure zugesetzt hat, und krystallisiert es aus Benzol um. Es bildet gelbe Krystalle¹⁾ und schmilzt glatt bei 108—109°, während Brand und seine Mitarbeiter den Schmelzpunkt des auf elektrochemischem und auf katalytischem Wege dargestellten 2-Nitro-4-hydroxylaminotoluols bei 99—100° fanden. Für diese Schmelzpunktsdifferenz können wir eine Erklärung noch nicht geben. Sie könnte ihren Grund in einem ganz geringen Gehalt des auf elektrochemischem und katalytischem Wege erhaltenen Präparats an dem isomeren 4-Nitro-2-hydroxylaminotoluol haben, sie könnte aber auch durch verschieden schnelles Erhitzen bei der Schmelzpunktsbestimmung bedingt sein. Das erhaltene Nitrohydroxylaminotoluol ist aber ohne Zweifel das 2-Nitro-4-hydroxylaminotoluol, denn es ging, mit Eisenchlorid behandelt, in das bei 87° schmelzende 2-Nitro-4-nitrosotoluol¹⁾ und bei der Reduktion mit Natriumsulfhydrat glatt und quantitativ in das 2-Nitro-4-aminotoluol vom Schmelzpunkt 78° (Acetylverbindung Schmp. 144°)²⁾ über. Die Ausbeuten an reinem 2-Nitro-4-hydroxylaminotoluol schwanken sehr, und sind nicht nur vom Verlauf der Reduktion, sondern auch von der Art des Aufarbeitens der Reduktionsflüssigkeit und des Umkrystallisierens des rohen Nitrotolylhydroxylamins abhängig. Wir erhielten im besten Falle etwa 50% an reinem 2-Nitro-4-hydroxylaminotoluol vom Schmp. 108—109°. Die Aufarbeitung der von dem reinen 2-Nitro-4-hydroxylaminotoluol anfallenden Mutterlaugen lohnt im allgemeinen nicht und führt nur zu mehr oder weniger stark durch Dinitroazoxytoluol oder andere Verbindungen verunreinigten Präparaten.

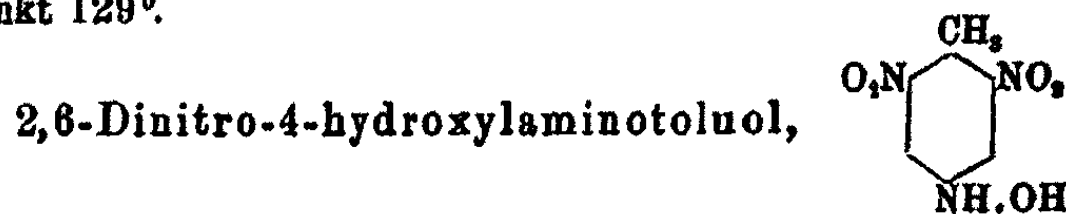
¹⁾ Vgl. Anm. 5 u. 7, S. 161.

²⁾ Ber. 15, 3017 (1882).



Die Reduktion von 2,4-Dinitroanisol mit Zinkstaub und Chlorcalcium in Gegenwart von Essigsäure lieferte ebenso wie die elektrochemische Reduktion¹⁾ nur mäßige Ausbeuten an reinem 2-Nitro-4-hydroxylaminoanisol.

Die Lösung von 10 g 2,4-Dinitroanisol und 2 g Chlorcalcium in 70 cm reinem Alkohol und 40—45 Tropfen Eisessig wurde in der beim m-Nitro- β -phenylhydroxylamin angegebenen Weise reduziert. Das vom Zinkoxydschlamm abgesaugte Filtrat sah dunkelrot bis braun aus und bildete beim Erkalten Ausscheidungen, die abfiltriert wurden. Die Flüssigkeit wurde auf dem Wasserbade im Vakuum so weit vom Alkohol befreit, daß sie sich eben trübte. Der Rückstand schied beim Abkühlen mit Eis eine schmierige Masse aus, von der abgegossen wurde. Die abgegossene Flüssigkeit schied auf langsamen Zusatz von kleinen Eisstückchen abermals einen schmierigen Niederschlag aus, der wiederum abgetrennt wurde. Aus der so erhaltenen Flüssigkeit fielen schließlich beim vorsichtigen Versetzen mit Eis und Wasser rotbraune Flocken von rohem 2-Nitro-4-hydroxylaminoanisol aus, die nach dem Absaugen auf Ton abgepreßt und aus Benzol umkrystallisiert wurden. Das so erhaltene 2-Nitro-4-hydroxylaminoanisol zeigte den von Brand und Eisenmenger¹⁾ angegebenen Schmelzpunkt 129°.



2,4,6-Trinitrotoluol wurde in der oben angegebenen Weise reduziert und die erhaltene Lösung so wie beim 2-Nitro-4-hydroxylaminoanisol aufgearbeitet. Es wurde in mäßiger Ausbeute 2,6-Dinitro-4-hydroxylaminotoluol erhalten, das nach dem Umkrystallisieren aus Benzol gemäß den Angaben von Cohen und Dakin²⁾ und von Brand und Eisenmenger¹⁾ bei 143—144° schmolz.

¹⁾ Vgl. Anm. 7, S. 161.

²⁾ Vgl. Anm. 6 S. 161.

Reduktion aromatischer Nitroverbindungen 175

Ersatz der Essigsäure durch andere Säuren

Die Reduktion und Aufarbeitung der Reduktionsflüssigkeiten erfolgen in gleicher Weise wie bei der Herstellung von m-Nitro- β -phenylhydroxylamin mit Chlorcalcium, Zinkstaub und Essigsäure.

Die Reduktionsflüssigkeit bestand aus 10 g m-Dinitrobenzol, 2 g Chlorcalcium, 70 ccm Alkohol und 30 ccm Wasser. Die ihr zugesetzte Art und Menge Säure sind in der folgenden Tabelle angegeben, ebenso die erhaltenen Ausbeuten an rohem m-Nitro- β -phenylhydroxylamin und dessen Gehalt in %.

Art und Menge der Säure	Ausbeute an rohem m-Nitro- β -phenylhydroxylamin	Gehalt in %
Oxalsäure ¹⁾ , 1,25 g = 0,01 Mol. .	7,8 u. 7,3 g	84,5 u. 86,4
Kaliumbioxalat ¹⁾ , 2 g = 0,01 Mol.	6,8 u. 7,7 g	89,5 u. 73
Milchsäure, 2 g = 0,02 Mol. . . .	8,1 u. 6,9 g	80,9 u. 82,5
Weinsäure, 1,5 g = 0,01 Mol. . .	7,8 u. 7,6 g	80,7 u. 70,7
Schwefelsäure ²⁾ , 1 g = 0,01 Mol. .	8,1 g	79,8
Kaliumbisulfat ²⁾ , 8 g = 0,02 Mol. .	8,4 u. 8 g	73,4 u. 75,6
Salzsäure, 2 ccm = 0,02 Mol. . .	8,2 g	80,8

Versuche mit Zinkstaub und Salmiak

a) Ohne Essigsäurezusatz

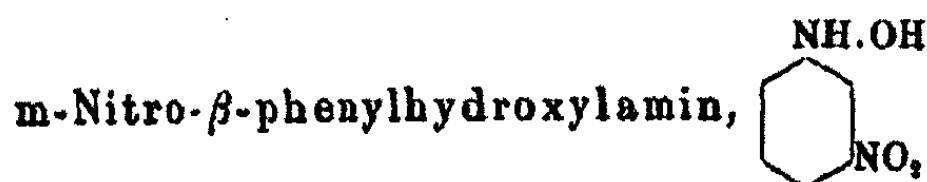


Eine Lösung von 10 g 2,6-Dinitrotoluol und 2 g Salmiak in 70 ccm reinem Alkohol und 30 ccm Wasser wurde auf dem Wasserbade zum Sieden erhitzt und unter dauerndem und kräftigem Rühren nach und nach innerhalb von 30 Minuten mit 12 g Zinkstaub versetzt. Der Geruch von Ammoniak war an dem Zinkstaubeinfillrohr deutlich wahrnehmbar und Lackmuspapier wurde hier blau gefärbt. Die Flüssigkeit wurde in

¹⁾ Bei der Reduktion wurde auf den ausgeschiedenen oxalsauren Kalk keine Rücksicht genommen.

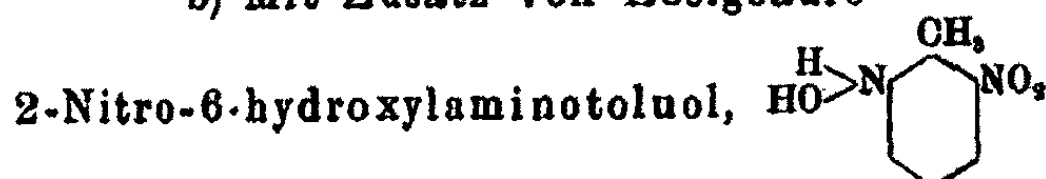
²⁾ Auf das ausgeschiedene Calciumsulfat wurde bei der Reduktion Rücksicht nicht genommen.

der oben beim m-Nitrophenylhydroxylamin (S. 171) beschriebenen Weise aufgearbeitet. Erhalten wurden 7,7 g rohes und 5,4 g reines 2-Nitro-6-hydroxylaminotoluol vom Schmp. 121°.

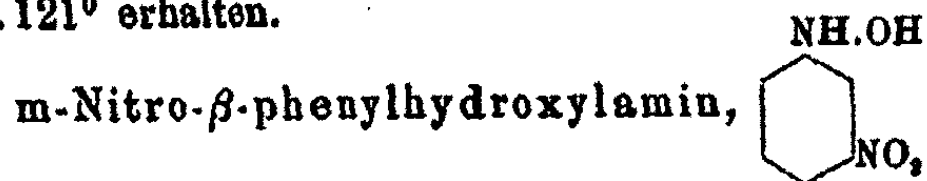


10 g m-Dinitrobenzol wurden in derselben Weise reduziert wie das 2,6-Dinitrotoluol. Auch hier ging deutlich Ammoniak aus der Reduktionsflüssigkeit weg. Es wurde ein wenig gut aussehendes rohes m-Nitrophenylhydroxylamin erhalten, das nicht in reine, krystallisierte Form überzuführen war.

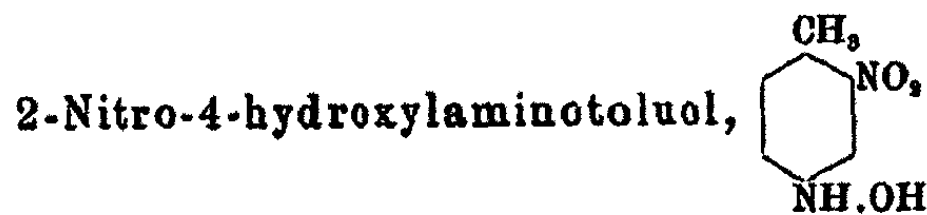
b) Mit Zusatz von Essigsäure



Angewandt wurde eine Lösung von 10 g 2,6-Dinitrotoluol, 2 g Salmiak, 40 Tropfen Eisessig in 70 ccm Alkohol und 80 ccm Wasser. Die Reduktion und Aufarbeitung erfolgte in der üblichen Weise. Es wurde 2-Nitro-6-hydroxylaminotoluol vom Schmp. 121° erhalten.



Angewandt wurde eine Lösung von 10 g m-Dinitrobenzol, 2 g Salmiak, 40 Tropfen Eisessig in 70 ccm Alkohol und 80 ccm Wasser. Die Reduktion und Aufarbeitung erfolgte in üblicher Weise. Erhalten wurden 2,4 g m-Nitrophenylhydroxylamin vom Schmp. 118° und 2,7 g vom Schmp. 115—116° (zusammen 5,1 g).



Eine Lösung von 10 g 2,4-Dinitrotoluol, 2 g Salmiak, 50 Tropfen Eisessig in 70 ccm Alkohol und 30 ccm Wasser lieferte 8,1 g rohes und 3,5 g reines 2-Nitro-4-hydroxylaminotoluol vom Schmp. 108—109°.

Chlorierung des Naphthalins in Benzollösung

Von

J. Trautenberg und E. Wasserman

(Eingegangen am 17. August 1928)

Bis zur letzten Zeit ist es nicht gelungen, durch Chlorierung von Naphthalin technisch befriedigende Ausbeute an α -Chlornaphthalin zu bekommen. Dadurch erklärt es sich wahrscheinlich, daß α -Chlornaphthalin keine technische Verwendung in der Fabrikation der Zwischenprodukte für Farbstoffindustrie gefunden hat.

In der neulich veröffentlichten Arbeit von Ferrero und Wunenburger¹⁾ ist ein Verfahren beschrieben, demnach man beim Chlorieren von Naphthalindämpfen gute Ausbeute an α -Chlornaphthalin bekommen kann. Noch vor Erscheinen dieses Artikels haben wir das Chlorieren des Naphthalins in organischen Lösungsmitteln untersucht. Die Verwendung eines Lösungsmittels (CCl_4) beim Chlorieren des Naphthalins zur Darstellung von 1,4- und 1,5-Dichlornaphthalin wurde im D.R.P. 234912 beschrieben. Wir haben als Lösungsmittel Benzol und als Katalysator Eisenspäne verwendet und gute Ausbeute an α -Chlornaphthalin erreicht. Dabei verwendeten wir viel weniger Benzol, als es für das vollkommene Lösen in der Kälte erforderlich ist.

Z. B. auf 180 g Naphthalin nahmen wir 250 ccm Benzol und leiteten Chlor beim Abkühlen mit Wasser in die erhaltene Suspension. Das im Benzol suspendierte Naphthalin geht

¹⁾ Helv. Chim. Acta XI, 3, S. 416.

Journal f. prakt. Chemie [2] Bd. 120.

178 J. Trautenberg u. E. Wasserman: Darst. usw.

beim Chlorieren bald in Lösung. Das Chlorieren dauerte zwei Stunden, darauf wurde die Flüssigkeit von den Eisenspänen abgetrennt, mit Soda behandelt und der Destillation unterworfen. Es wurden dabei 139 g α -Chlornaphthalin erhalten; Sdp. 258—266°; dies entspricht 85 % der Theorie. Zieht man aber das unverändert gebliebene Naphthalin ab, so erhöht sich die Ausbeute bis zu mehr als 90 %. Das Benzol chloriert sich unter diesen Bedingungen so gut wie gar nicht und läßt sich fast vollständig zurückgewinnen.

Labor. der Chem. Fabrik in Rubeschnoje (U.S.S.R.).

Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium
der Universität Upsala, Schweden

Über einige Verbindungen von α -Glykolen mit
Arsensäure und Arson-essigsäure

Von

Bertil Englund

(Eingegangen am 20. August 1926)

Im Anschluß an eine Untersuchung über die Dibrenz-catechinarson-essigsäure, über die früher¹⁾ berichtet wurde, habe ich das Verhalten einiger aliphatischen α -Dioxyverbindungen gegen Arsensäure und Arson-essigsäure geprüft. Es bilden sich ganz schnell Verbindungen, die als Arsen- bzw. Arsonsäureester angesehen werden können.

Diglykol-arsensäure, $\text{HOAs}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2)_2$

Arsensäure löst sich bei gelindem Erwärmen leicht in Glykol. Beim Erkalten scheiden sich große, durchsichtige Krystalle aus. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man die Säure rein als rhombische Krystalle. Schmp. 120° . Leicht löslich in Alkohol, Aceton und Chloroform; an der Luft beständig; wird von Wasser sogleich hydrolytisch gespalten, und kann als Arsensäure mit Lauge titriert werden. Auch ihre Salze mit schwachen Basen können so bestimmt werden. Die kryoskopische Bestimmung zeigte, daß die Säure in Bromoform in Doppelmolekülen vorkommt.

0,0889 g Subst.: 16,76 ccm $n/20\text{-KBrO}_3$.

0,1606 g gaben 0,1841 g CO_2 und 0,0680 g H_2O .

0,2927 g Subst.: 25,73 ccm 0,1066-n. NaOH (Methylorange).

0,1120 g Subst. in 38,0 g Bromoform: $d = 0,102^\circ$.

$\text{HOAs}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2)_2$ (212,1):

Ber. As 35,35, C 22,7, H 4,3 %, Äq.-Gew. 106, Mol.-Gew. 212

Gef. As 35,38, C 22,8, H 4,4 „ „ 106, „ 405

¹⁾ Englund, Ber. 59, 2889 (1926).

Das Pyridinsalz erhält man durch Lösen der Säure in Pyridin. Die Krystalle werden mit Äther schnell gewaschen und sofort analysiert. An der Luft zerfließlich.

0,8094 g Subst.: 89,88 ccm n/20-KBrO₃.

0,2580 g Subst.: 25,00 ccm 0,0988-n. HCl, 15,40 ccm 0,1066-n. NaOH.¹⁾

C_6H_5N , $HOAs(C_2H_4O_2)_3$, H_2O (809,1):

Ber. As 24,25, C_6H_5N 25,6 %

Gef. As 24,18, C_6H_5N 25,2 „

Ein Brucinsalz habe ich aus Methylalkohol erhalten.

0,1692 g Subst.: 10,67 ccm n/20-KBrO₃.

$C_{28}H_{36}N_2O_4$, $HOAs(C_2H_4O_2)_3$, CH_3OH (686):

Ber. As 11,79. Gef. As 11,82 %.

Es ist mir nicht gelungen, die der Tribrenzcatechin-arsensäure entsprechende Glykolverbindung rein darzustellen. 0,1 Mol. Arsensäure (H_3AsO_4) löst sich beim Erwärmen in 0,8 Molen Glykol. Beim Erkalten erstarrt die ganze Masse und wird trocken. Umkrystallisieren aus verschiedenen Lösungsmitteln ergab jedoch Produkte, deren Zusammensetzung zwischen Di- und Tri-Glykolverbindung lagen. Salze der Triglykol-arsensäure entstehen aus Lösungen ihrer Komponenten, wenn man Glykol im Überschuß verwendet.

Anilinsalz aus C_6H_5OH . Krystallisiert gut. An der Luft beständig.

0,1711 g Subst.: 19,43 ccm n/20-KBrO₃.

$C_6H_5NH_2$, $HAs(C_2H_4O_2)_3$ (849,4):

Ber. As 21,45. Gef. As 21,28 %.

Pyridinsalz aus Pyridin. Hygroskopisch.

0,2300 g mit Äther gew. Subst.: 27,51 ccm n/20-KBrO₃.

0,2044 g Subst.: 25,00 ccm 0,0988-n. HCl, 17,45 ccm 0,1066-n. NaOH.

Pyridinsalz aus C_6H_5OH umkrystallisiert.

0,2458 g Subst.: 29,45 ccm n/20-KBrO₃.

C_6H_5N , $HAs(C_2H_4O_2)_3$ (835,4):

Ber. As 22,35 C_6H_5N 23,6 %

Gef. As 22,41, 22,45, C_6H_5N 23,0 „

¹⁾ Die Pyridinbestimmung wurde folgendermaßen ausgeführt. 0,2 g bis 0,4 g Subst. wurden in einem Kjeldahlkolben mit 50 ccm 80 prozent. KOH versetzt, die Mischung 15 Min. destilliert, das Destillat in 25 ccm n/10-HCl aufgefangen und mit Lange zurücktitriert; Indicator: Methylorange.

Brucinsalz aus Methanol.

0,2612 g lufttrockene Subst.: 15,25 ccm n/20-KBrO₃.

$C_{22}H_{28}N_4O_4$, $HAs(C_2H_4O_2)_3$, CH_3OH (692):

Ber. As 10,99. Gef. As 10,94 %.

Brucinsalz aus C_2H_5OH .

0,1500 g lufttrockene Subst.: 8,60 ccm n/20-KBrO₃.

Eine Acetonlösung der Säure wurde mit einer Alkohollösung der Base in äquivalenter Menge versetzt. Fällung nach 1 Min.

0,1280 g Subst.: 7,08 ccm n/20-KBrO₃.

$C_{22}H_{28}N_4O_4$, $HAs(C_2H_4O_2)_3$, C_2H_5OH (696):

Ber. As 10,77. Gef. As 10,74, 10,71 %.

Es ist zu bemerken, daß die Anilin- und Pyridinsalze im Gegensatz zu den entsprechenden Brenzcatechinverbindungen keine Solvatmoleküle enthalten.¹⁾

Diglykol-arson-essigsäure, $HOOC.CH_2.As(C_2H_4O_2)_2$

6 g Arson-essigsäure wurden in 8 g Glykol und 5 g Methylalkohol unter gelindem Erwärmen gelöst. Beim Kühlen mit Eiswasser und Reiben erhielt ich 5,5 g Diglykolverbindung; monokline Krystalle von rhombischem Habitus. Ausbeute 60%. Aus der Mutterlauge kann man durch Extraktion mit Chloroform noch einige Gramme erhalten. Schmilzt bei 142° und erstarrt wieder krystallinisch. Löslich in Alkohol, Aceton und Chloroform. Wird von Wasser sofort hydrolysiert und kann wie Arson-essigsäure als zweibasisch mit Bromthymolblau als Indicator titriert werden.

0,1114 g Subst.: 17,54 ccm n/20-KBrO₃.

0,1707 g gaben 0,1770 g CO₂ und 0,0690 g H₂O.

0,1372 g Subst.: 9,97 ccm 0,1066-n. NaOH.

0,1041 g Subst. in 38,46 g Bromoform: $d = 0,077^\circ$.

$HOOC.CH_2.As(C_2H_4O_2)_2$ (254,1):

Ber. As 29,50, C 28,4, H 4,4 %, Äq.-Gew. 127, Mol.-Gew. 254

Gef. As 29,55, C 28,8, H 4,5 %, „ 129, „ 494

Brucinsalz aus Methanol. Schöne aber kleine Krystalle, bilden sich in einer Nacht aus einer Lösung von Base und Säure in äquivalenten Mengen.

0,0725 g Subst.: 4,44 ccm n/20-KBrO₃.

$C_{22}H_{28}N_4O_4$, $HOOC.CH_2.As(C_2H_4O_2)_2$ (648):

Ber. As 11,55. Gef. As 11,45 %.

¹⁾ Vgl. Reihlen, Z. f. anorg. u. allgem. Chem. 144, 218 (1925); Rosenheim, Ber. 58, 2000 (1925).

Arson-essigsäure löst sich sehr leicht in warmem Glykol und aus der Lösung krystallisiert die oben beschriebene Diglykolverbindung. Wenn aber die Lösung einige Minuten bei etwa 100° gehalten wird, erhält man beim Abkühlen keine Krystalle. Das Umkrystallisieren der Verbindung aus Alkohol gelingt auch nicht, wenn die Lösung eine Weile erwärmt worden ist. Durch Ausschütteln der Glykollösung mit Chloroform und Verdunsten desselben habe ich eine sehr viscose Lösung erhalten, in der kleine, harte Krystalle sehr langsam entstanden. Ich habe bei zwei Versuchen geringe Mengen dieser Substanz isolieren können. Schmilzt bei 130° unter Gasentwicklung. Leicht löslich in Wasser, wird wahrscheinlich nicht zu freier Arson-essigsäure hydrolysiert.

0,0558 g Subst.: 8,26 ccm n/20-KBrO₃.

$C_8H_{10}O_8[OCCH_2As(C_2H_4O)_2]_2$ (584):

Ber. As 28,06. Gef. As 27,99%.

Bei längerer Einwirkung und mäßig erhöhter Temperatur scheint also die Carboxylgruppe der Arson-essigsäure von Glykol esterifiziert zu werden, wobei mehrere Typen von Estern zu erwarten sind. Die hier erwähnte ist die vollständig alkylierte mit 2 $\frac{1}{2}$ Mole Glykol pro 1 Mol Säure.

Die Untersuchung über die Bildung und Hydrolyse dieser und anderer Arson-essigsäureester wird fortgesetzt.

Erhitzt man die Lösung von Arson-essigsäure in Glykol über 130°, so entweicht CO₂, bisweilen stürmisch. Durch vorsichtige Vakuumdestillation der zurückbleibenden Lösung erhält man den Diglykolester der Methyларsonsäure (CH₃AsO(OH)₂) als farbloses Öl, das bei 15 mm und 135—136° übergeht und in der Vorlage in glitzernden Schuppen erstarrt. An der Luft riecht die Verbindung kakodylartig, wird von Wasser sofort gespalten und ist aus Chloroform nicht ohne partielle Zersetzung umkrystallisierbar.

0,0900 g abgepreßte Subst.: 5,26 ccm 0,0808-n. NaOH (mit Phenolrot als Indicator), 16,59 ccm n/20-KBrO₃.

CH₃As(C₂H₄O)₂ (210):

Ber. Äq.-Gew. 210, As 35,7 %

Gef. „ 212, As 34,7 „

Aus einer Mischung von 7 g Arson-essigsäure und 5 g Glykol, 10 Minuten bei 140° gehalten, erhielt ich durch Fällen

mit Bleizuckerlösung 10 g Bleisalz der Methylarsonsäure, $\text{CH}_3\text{AsO}_3\text{Pb}, \text{H}_2\text{O}$. Ausbeute 70%.

Dipinakon-arsensäure, $\text{HOAs}[\text{C}_2(\text{CH}_3)_2\text{O}_2]_2$

4,5 g Pinakon und 3 g Arsensäure wurden in 80 ccm Aceton gelöst. Beim freien Verdunsten des Acetons entstanden lange Krystalle der Verbindung, die durch Umkrystallisieren aus wenig Aceton rein zu erhalten sind. Schmp. 131° . In Eiswasser ist die Säure unzersetzt löslich und kann mit Phenolphthalein (3 Tropfen 1%₀₀-Lösung) als Indicator titriert werden. Die Hydrolyse geschieht mit meßbarer Geschwindigkeit und ist bei Zimmertemperatur in einer Stunde vollkommen. Durch Erhitzen oder Zusatz von Mineralsäuren wird der hydrolytische Zerfall sehr beschleunigt.

0,1214 g Subst.: 14,95 ccm n/20-KBrO₃.

0,1550 g gaben 0,2527 g CO₂ und 0,1070 g H₂O.

0,1607 g Subst. in Eiswasser gelöst: 6,22 ccm 0,0808-n. NaOH.

0,1610 g Subst. 7 Min. in Wasser zum Sieden erhitzt: 12,48 ccm NaOH.

$\text{HOAs}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2)_2$ (324,2):

Ber. As 23,12, C 44,4, H 7,8 %, Äq.-Gew. 324 bzw. 162

Gef. As 23,08, C 44,5, H 7,7 %, „ 320 „ 163

Das Pyridinsalz krystallisiert gut aus Alkohol.

0,1361 g Subst.: 13,48 ccm n/20-KBrO₃.

$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}, \text{HOAs}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2)_2$ (403):

Ber. As 18,60. Gef. As 18,56 %.

Dipinakon-arson-essigsäure, $\text{HOOC} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{As}[\text{C}_2(\text{CH}_3)_2\text{O}_2]_2$

Diese Säure krystallisiert aus den alkoholischen Lösungen ihrer Komponenten; schmilzt bei 188° unter Zersetzung. Wird wie die Glykolverbindung von Wasser schnell gespalten.

0,1328 g Subst.: 14,45 ccm n/20-KBrO₃.

0,1591 g gaben 0,2689 g CO₂ und 0,1058 g H₂O.

0,2484 g Subst.: 12,44 ccm 0,1066-n. NaOH.

$\text{HOOC} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{As}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2)_2$ (366,3):

Ber. As 20,46, C 45,9, H 7,4 %, Äq.-Gew. 183

Gef. As 20,39, C 46,1, H 7,4 %, „ 187

d-Weinsäure-arson-essigsäure,

$\text{HOOC} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{AsO}(\text{CHO} \cdot \text{COOH})_2$

Wenn man eine Lösung von d-Weinsäure in Eisessig mit einer Lösung von Arson-essigsäure in Eisessig vermischt und

184 B. Englund: α -Glykole und Arsensäure

zum Sieden erhitzt, entsteht nach einigen Minuten ein kristallinischer Niederschlag. Monoklin-sphenoidisch. Schmilzt nicht, sondern verkohlt über 250°. Wird von Wasser zersetzt.

0,0801 g über Kali getr. Subst.: 10,72 com n_{20} -KBrO₃.
0,1468 g gaben 0,1831 g CO₂ und 0,0816 g H₂O.

HOOC.CH₂.AsO.C₄H₄O₆ (298,1):

Ber. As 25,15, C 24,2, H 2,4 %

Gef. As 25,08, C 24,8, H 2,4 „

Meso-weinsäure gibt unter denselben Bedingungen keine Verbindung.

Upsala, Universitätslaboratorium, Juni 1928.

Mitteilung aus dem Institut für organische Chemie
der Technischen Hochschule Wien

Vorstand: Prof. Dr. Friedrich Böck

Präparatives zur Nitrierung des Phenols

Von

Karl Beaucourt und Eckhard Hämmerle

(Eingegangen am 10. September 1928)

Bezüglich der Mononitrierung des Phenols mit Salpetersäure findet man in der Literatur die Ansicht vertreten, daß die Konzentration der Säure von wesentlichem Einfluß auf den glatten Verlauf derselben sei. Dementsprechend und wohl auch im Hinblick auf die leichtere Nitrierbarkeit des Phenols wird nach den gebräuchlichsten Darstellungsvorschriften für o- und p-Nitrophenol die Nitrierung mit verdünnter Salpetersäure vorgenommen und — entgegen den älteren Angaben¹⁾, nach denen Phenol mit verdünnter Salpetersäure der Destillation unterworfen wurde — durch Einhaltung einer bestimmten Temperatur die Bildung höher nitrierter Produkte hintangehalten.

So empfiehlt Henle²⁾, Phenol in Salpetersäure vom spez. Gew. 1,11 allmählich eintropfen und nachher das Reaktionsgemisch unter öfterem Umschütteln mehrere Stunden in kaltem Wasser stehen zu lassen. Die bestenfalls dabei zu erzielende Ausbeute beträgt an o- bzw. p-Nitrophenol je 27% der Theorie, also zusammen 54% der Theorie. Nach Ullmann³⁾ wird

¹⁾ Hofmann, Ann. Chem. 103, 347; Fritzsche, Ann. Chem. 110, 150.

²⁾ Anleitung für das organ.-chem. Praktikum, Leipzig 1927, S. 89.

³⁾ F. Ullmann, Organisch-chemisches Praktikum, Leipzig 1908, S. 185; vgl. auch L. Gattermann, Die Praxis des organischen Chemikers, 19. Aufl., Berlin 1925, S. 219 und E. Fierz-David, Grundlegende Operationen der Farbenchemie, 8. Aufl., Berlin 1924, S. 82.

Phenol, gelöst in etwas Eisessig, langsam in ein Gemisch von Natriumnitrat und mäßig verdünnter Schwefelsäure bei 30—35° C unter Rühren eingebracht. Man bekommt so 66% der Theorie an Mononitrophenolen (31% o- und 35% p-Nitrophenol). R. S. Hart¹⁾ bedient sich in seiner Vorschrift des gleichen Ansatzes (Phenol in 10% seines Gewichtes Alkohol gelöst) und betont, daß tüchtiges Rühren während der Nitrierung, sowie ein entsprechend langsames Zutropfen der Phenollösung zur Nitriermischung von Bedeutung für den Verlauf der Nitrierung sind; namentlich die Bildung von öligen und teerigen Nebenprodukten wird dadurch ausgeschaltet. Die Temperatur — als die zweckmäßigste wurde 25° C gefunden — ist nach ihm von geringerem Einfluß auf die Ausbeute. Die nach dieser Vorschrift zu erreichende Ausbeute beträgt 58% der Theorie (40,5% o- und 17,5% p-Derivat).

Im Gegensatz zu den bisher angeführten Nitrierungsvorschriften, die sich der freien Salpetersäure oder eines Gemisches von Nitrat und Schwefelsäure bedienen, steht die Angabe F. Arnalls²⁾, daß die Nitrierung mit Salpetersäure in Eisessiglösung (auch andere organische Lösungsmittel wirken in ähnlicher Weise) quantitativ verläuft. Die Bestimmung der Mengen der drei Nitrophenole wurde durch Titration mit Titantrichlorid und Anwendung der Thermoanalyse, die Trennung mittels Wasserdampfdestillation vorgenommen. Eine präparative Aufarbeitung und Isolierung der drei Isomeren wurde nicht durchgeführt.

Von uns angestellte Versuche, diese so einladende Methode auf ihre präparative Brauchbarkeit zu prüfen, ergaben, daß höchstens 50% der Theorie an Mononitrophenolen faßbar sind und dies nur mit umständlichen Methoden. Störend für die Aufarbeitung sind die beträchtlichen Mengen Eisessig. Beim Eingießen des Reaktionsgemisches in Eiswasser unter Rühren fällt zwar der größte Teil des o- und etwas p-Derivat aus. Der Rest kann nur durch Ätherextraktion nach erfolgter Abstumpfung der Essigsäure gewonnen werden, benötigt aber infolge der bedeutenden Löslichkeit des p-Nitrophenols in Natrium-

¹⁾ Am. Soc. 32, 1105; Chem. Zentralbl. 1910, II, 1291.

²⁾ Soc. 125, 811.

acetatlösung viel Äther und Zeit. Der Umweg über eine Ätherextraktion ist nicht zu vermeiden, da sich das p-Isomere aus einer essigsauren, konzentrierten wäßrigen Natriumacetatlösung, erhalten durch Versetzen des Nitriergemisches mit konzentrierter Natronlauge bis fast zum Neutralisationspunkt und Abtrennung des o-Derivats mittels Wasserdampfdestillation, nicht in krystallisierter Form abscheiden läßt.

Die Nitrierung des Phenols in Eisessiglösung kommt also für eine präparative Darstellung der Mononitroderivate, auch unter der Voraussetzung, daß sie mit den berechneten Mengen Phenol und Salpetersäure (Arnall) quantitativ verläuft, kaum in Betracht, da die Aufarbeitung des Nitriergemisches umständlich und zeitraubend und die Isolierung der Reaktionsprodukte nur bis zu einem gewissen Grade möglich ist. Übrigens konnten wir nach der Wasserdampfdestillation im Kolben neben p-Nitrophenol eine geringe Menge Harz feststellen.

Von anderen in Vorschlag gebrachten Nitrierungsverfahren für Phenol, die bessere Ausbeuten als bei Anwendung von Salpetersäure zu erzielen gestatten, seien erwähnt: 1. die Nitrierung mit Stickstoffdioxid nach Wieland¹⁾ mit einer Ausbeute von 85% der Theorie, 2. mit Benzoylnitrat nach F. Francis²⁾ und 3. mit Acetylnitrat nach Pictet und Khotinsky³⁾, die beiden letzteren mit einer „theoretischen oder fast theoretischen“ Ausbeute. Diese Methoden sind aber etwas umständlich, da die Darstellung der Nitrierungsmittel entsprechender Vorbereitung bedarf. So wichtig diese Nitrierverfahren für spezielle Fälle sind, scheinen sie uns im Falle des Phenols durch einfachere ersetzbar zu sein.

Wir haben durch Nitrierung des Phenols mit Salpetersäure der Dichte 1,35 befriedigende Ausbeuten erzielen können. Auch Salpetersäure der Dichte 1,42 gibt bei Einhaltung einer entsprechend niedrigen Temperatur nur Mononitrophenole.

Phenol, durch Wasser, Eisessig oder Alkohol verflüssigt, wird in Salpetersäure $d = 1,35$, die sich in einem zylindrischen, nicht zu dickwandigen Gefäß (Becherglas) befindet, unter Rühren

¹⁾ Ber. 51, 1776 (1921).

²⁾ Ber. 39, 8798 (1906).

³⁾ Ber. 40, 1163 (1907).

eingetropft, wobei die Geschwindigkeit anfangs einen Tropfen, später 2 Tropfen pro Sekunde betragen soll. Auf kräftiges Rühren ist besonders zu achten, da dadurch die Harzbildung auf ein äußerst geringes Maß eingeschränkt wird. Der Rührer soll den Querschnitt des Gefäßes fast ganz erfüllen, so daß es zu einem energischen Anschleudern des Nitrierungsgemisches an die Gefäßwand kommt. Das Nitriergefäß wird von einem zweiten Gefäß umgeben, welches von Kühlwasser durchflossen, bzw. mit Eiswasser gefüllt wird. Sobald die Nitriersäure auf $8-9^{\circ}\text{C}$ abgekühlt ist, kann mit dem Zutropfen des Phenols begonnen werden. Die ersten Tropfen bewirken Gelbfärbung, die rasch in Granatrot übergeht. Als bald trübt sich das Nitriergemisch infolge Bildung einer Emulsion von entstandenen öligen Nitrierungsprodukten, gleichzeitig entwickeln sich reichlich Stickoxyde. Die Temperatur steigt dabei für gewöhnlich nicht über 12°C . Nach 10–20 Minuten beginnt die Ausscheidung von festen, gelb gefärbten Nitrierungsprodukten in feinkörniger Form. Man kann nun die Zutropfgeschwindigkeit des Phenols langsam steigern, da die Einwirkung sich gemäßigt hat, kenntlich am Sinken der Temperatur auf 10°C . Da das Ausfallen der Nitrierungsprodukte, außer von einer bestimmten Konzentration derselben, von der Temperatur abhängt (etwa 10°C), hat man in der Beobachtung der Beschaffenheit des Niederschlages ein gutes Kriterium für die Erkennung der geeigneten Eintropfgeschwindigkeit: ist diese nämlich zu groß, so findet Erhöhung der Temperatur des Nitriergemisches statt, was sich in einem teilweisen Schmelzen des Niederschlages äußert und sehr schön am Auftreten von ölartigen Tröpfchen in der Niveauhöhe des Nitriergemisches zu sehen ist. Man kann nun, entsprechend dieser Erscheinung das Zutropfen des Phenols mäßigen, oder für kurze Zeit ganz einstellen. Wurde die Zutropfgeschwindigkeit des Phenols zu rasch gesteigert und eventuell der Moment des beginnenden Schmelzens des Niederschlages ohne Gegenmaßnahme verstreichen gelassen, so finden sich im Nitriergefäße zwei Schichten, unten eine ölige, dunkelbraunrote, die Nitrierungsprodukte darstellend, und darüber die Nitriersäure. Es gelingt aber auch in diesem Falle, das Öl noch zum Erstarren zu bringen, erfordert aber gute Außenkühlung ($+7^{\circ}\text{C}$). Man stellt den Zufluß des Phenols ab und

rührt bis zum Festwerden des Öls weiter, um nachher die Nitrierung fortzusetzen. Die Nitrophenole fallen dann aber meistens nicht mehr in feinkörniger Form, sondern in hanfkorngroßen, abgeplatteten Körnern von dunkelrotbrauner Farbe aus. Nach beendigtem Eintragen des Phenols beträgt die Temperatur des Nitriergemisches etwa 9°C , Temperatur des Kühlmittels 7°C vorausgesetzt.

Nach dem Eintragen des Phenols, was bei Anwendung von 50 g 1—1 $\frac{1}{2}$ Stunde dauert, wird unter Kühlung ($7\text{—}8^{\circ}\text{C}$) noch $\frac{1}{2}$ Stunde weitergerührt. Nachher bringt man das Nitriergefäß in eine Kältemischung und beläßt es darin bei -10° bis -15°C $\frac{1}{2}$ Stunde. Das Gemenge von o- und p-Nitrophenol wird nun bei 0° oder Temperaturen unter 0° abgesaugt (Eistrichter; im Winter genügt auch Kühlung der Nutsche durch fließendes Wasser). Die Anwendung niedrigerer Temperaturen ist nötig, weil das Gemenge der Nitrierungsprodukte bei Raumtemperatur bald zu schmelzen beginnt und sich dann als Öl teilweise in der Abfallsäure finden würde. Der Nutscheninhalt wird trocken gesaugt und dann gleich in den Kolben gebracht, in dem er der Wasserdampfdestillation zwecks Abtrennung des o-Nitrophenols unterworfen werden soll. Die an Rührer und Nitriergefäß noch anhaftenden, teilweise schon geschmolzenen geringen Mengen der Nitrierungsprodukte werden mit Wasser gleichfalls in den Destillierkolben gespült. Früher hatten wir den Nutscheninhalt zwecks Entfernung der Salpetersäure noch mit Eiswasser gewaschen. Es zeigte sich jedoch, daß die geringe diesem noch anhaftende Menge Salpetersäure bei der Wasserdampfdestillation keinen Schaden ausübt, so daß es ruhig wegbleiben kann; übrigens bringt das Waschen immer einen kleinen Verlust, namentlich an p-Nitrophenol mit sich.

Durch die nach der hier angeführten Methode ermöglichte Trennung der Nitrierungsprodukte von der noch überschüssige Salpetersäure enthaltenden „Abfallsäure“ durch einfaches Absaugen¹⁾ wird das zeitraubende Waschen des Öls und Absitzenlassen, wie es bisher üblich war, umgangen.

Die granatrot gefärbte Abfallsäure hält noch etwas Nitrophenole, namentlich das p-Isomere, in Lösung. Beim Stehen

¹⁾ Vgl. Ullmann, a. a. O.

derselben findet langsam weitere Nitrierung statt. Die Flüssigkeit erwärmt sich nach und nach unter Entwicklung nitroser Gase und beim Erkalten scheidet sich 2,4-Dinitrophenol in Form gelber Kristalle aus, während sich die Flüssigkeit in der Farbe bedeutend aufgehellt hat und sodann schwach rötlichgelb gefärbt erscheint. Diesen Prozeß kann man durch Erhitzen am Wasserbad bis zum Aufkochen beschleunigen; einmal in Gang geht die Reaktion von selbst weiter. Nach Abfiltrieren des Dinitrophenols und Einengen der Mutterlauge lassen sich durch fraktionierte Kristallisation noch weitere Mengen Dinitrophenol abscheiden. Dann folgen Kristallisationen von Oxalsäure, die ersten reichlich, die folgenden nur mehr spurenweise mit Dinitrophenol verunreinigt.

Die Aufarbeitung des Kolbenrückstandes nach der Wasserdampfdestillation auf p-Nitrophenol haben wir nach den Angaben von Fierz-David¹⁾ durch Auskochen mit verdünnter Salzsäure vorgenommen, weil die Isolierung über das Natriumsalz infolge von Verharzung tatsächlich zu Verlusten führt. Der Destillationsrückstand wird mit etwa 2 prozent. Chlorwasserstoffsäure am Wasserbad wiederholt und vollständig, eventuell unter Zusatz von Tierkohle, ausgezogen, nach kurzem Abkühlen filtriert, wobei harzige Nebenprodukte, die sich in kleinen Mengen gebildet hatten, zurückbleiben und das Filtrat unter tüchtigem Rühren durch Einstellen in fließendes Wasser abgekühlt. Wesentlich ist, daß die Abkühlung rasch erfolgt, da sonst ein Großteil des gelösten p-Nitrophenols erst ölig ausfällt und dann zu einem braunen, unansehnlichen Kristallkuchen erstarrt. Sorgt man aber für tüchtige Kühlung, so kommt es zu einem fast momentanen Ausfallen feiner, glänzender Blättchen, ähnlich der Kristallisation einer unterkühlten Lösung.

Die ersten Mutterlaugen werden zweckmäßig zur weiteren Extraktion des Rückstandes von der Wasserdampfdestillation verwendet, aus den folgenden können durch sukzessives Einengen am Wasserbade (bis auf ein Volumen von etwa 100 bis 150 ccm) noch weitere Mengen p-Nitrophenol gewonnen werden.

Das hier eingehend geschilderte Nitrierverfahren liefert aus 50 g Phenol und 80 ccm Salpetersäure der Dichte 1,35

¹⁾ A. a. O.

80 g o-Nitrophenol vom Schmp. 45° und 25–30 g p-Nitrophenol, Schmp. $109\text{--}110^{\circ}$, zusammen 55–60 g Mononitrophenole, entsprechend 75–80% der Theorie. Aus der Restsäure können nach dem Erwärmen am Wasserbade 2,5 g 2,4-Dinitrophenol, Schmp. $110\text{--}111^{\circ}$, isoliert werden, entsprechend 2,5% der Theorie. Man findet demnach 77–82% des Phenols in Form von Nitroderivaten wieder.

Wir haben, um einen Anhaltspunkt über den Einfluß eines bedeutenderen Überschusses der Salpetersäure auf den Nitrierungsprozeß zu gewinnen, die Menge dieser für 50 g Phenol noch auf 100, 140 und 280 ccm erhöht. Die diesbezüglichen Versuche ergaben, daß mit steigenden Mengen Nitriersäure die Ausbeuten an o-Nitrophenol nur sehr wenig, die an p-Nitrophenol jedoch stärker abnehmen, während im selben Maße die Ausbeuten an Dinitrophenol (aus der Restsäure durch Weaternitrierung erhalten) stiegen. Diese Erscheinung hat ihren Grund in der nicht unbedeutenden Löslichkeit des p-Nitrophenols in der „Restsäure“. Daraus folgt, daß neben ökonomischen Gründen auch die vorstehend geschilderte Erscheinung eine möglichst geringe Menge Nitriersäure erheischen. Unter 80 ccm kann nicht gut heruntergegangen werden, da sonst das Nitriergemisch nach dem Ausfallen der Nitrophenole infolge Flüssigkeitsmangel anfänglich fast ganz erstarrt und somit eine tüchtige Durchmischung durch das Rühren für die weitere Nitrierung nicht mehr gewährleistet ist, späterhin aber wegen dieses Umstandes und der wohl verminderten Nitriergeschwindigkeit, bedingt durch die geringere Salpetersäuremenge, ölig und schmierig wird.

Das in der Restsäure gelöste p-Nitrophenol stellt somit einen Verlust an Mononitrophenolen dar, der entweder durch Weaternitrierung zu 2,4-Dinitrophenol oder durch Ansäthern nach Verdünnung mit Wasser teilweise — im zweiten Falle aber nur unter bedeutendem Zeitverlust — wettgemacht werden kann. Orientierende Versuche ergaben, daß nach Aufbesserung der p-Nitrophenol gelöst enthaltenden Restsäure auf die Salpetersäurekonzentration der ursprünglichen Nitriersäure diese zur Nitrierung neuer Mengen von Phenol verwendet werden kann. Die Volumenverhältnisse liegen indessen nicht sehr günstig, da sich die Aufbesserung der Restsäure auch mit

der konzentriertesten Salpetersäure des Handels nur unter Vergrößerung des Volumens der Nitriersäure über 80 ccm bewerkstelligen läßt. Durch Vergrößerung der Menge des zur nächsten Nitrierung dienenden Phenols, entsprechend dem Ansatz 50 g Phenol auf 80 ccm Salpetersäure $d = 1,85$ in bezug auf das Volumen erhaltener, aufgebesselter Restsäure, läßt sich dieser Übelstand teilweise beheben, führt aber im weiteren Verlaufe zu einer fortschreitenden Vergrößerung des Volumens der Nitriersäure und damit der ganzen Charge, wodurch das gesteckte Ziel, Nitrierung im kontinuierlichen Betrieb, nicht oder nicht ganz erreicht wird.

Dieses Verfahren kann mit einigem Vorteil dahin abgeändert werden, daß man z. B. 50 g Phenol vorerst in 40 ccm Salpetersäure $d = 1,85$ eintropfen läßt und, nachdem etwa die Hälfte des Phenols zugeflossen ist, noch 30 ccm Salpetersäure $d = 1,42$ tropfenweise aus einem zweiten Tropftrichter zugibt, selbstverständlich unter steter Temperaturkontrolle.

Variierung der Nitrierungstemperatur bewirkt bei gleichbleibender Gesamtausbeute nur eine unbedeutende Verschiebung des Isomerenverhältnisses in dem Sinne, daß mit steigender Temperatur mehr o-Nitrophenol (über $16-20^{\circ}\text{C}$ besteht die Möglichkeit der gleichzeitigen Bildung von Dinitrophenolen), mit fallender Temperatur jedoch mehr p-Derivat gebildet wird.

Diese Nitrierungsmethode des Phenols wurde noch mit steigenden Salpetersäurekonzentrationen verfolgt und festgestellt, daß bei Verwendung von Salpetersäure $d = 1,42$ (80 ccm auf 50 g Phenol) 75% des Phenols als Mononitroprodukte isoliert werden können, wobei sich das Verhältnis der Isomeren etwas nach dem p-Derivat verschiebt. Bei dieser starken Säure muß das Zutropfen des Phenols mit Vorsicht vorgenommen und die Temperatur der Nitriermischung stets kontrolliert werden, da während der ersten 40 Minuten jeder einfallende Phenoltropfen Zischen bewirkt; dementsprechend gebraucht man zum Eintragen von 50 g Phenol mindestens $1\frac{3}{4}$ Stunden.

Herrn Prof. Dr. F. Böck für Ratschläge und jedwedes Entgegenkommen aufrichtig zu danken, ist uns eine angenehme Pflicht!

Mitteilung aus dem Laboratorium für angew. Chemie
und Pharmazie der Universität Leipzig

Bernsteinsäurederivate aus Acylbenzylecyaniden

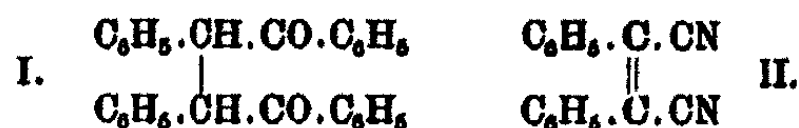
Von

Gustav Heller

(Nach Versuchen von Helmut Herrmann und Gerhard Spielmeier)

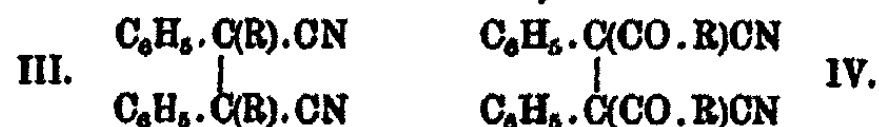
(Eingegangen am 25. Juli 1928)

Wie Knoevenagel¹⁾ gezeigt hat, lassen sich aus zwei Molekülen Desoxybenzoin durch Einwirkung von Natriumalkoholat und Jod zwei Wasserstoffatome herausnehmen und es entstehen isomere als Bidesyl und Isobidesyl bezeichnete Substanzen I.



Beim Benzylecyanid dagegen geht, wie derselbe Forscher²⁾ fand, die Oxydation weiter und es bildet sich Dicyanstilben II. In derselben Weise lassen sich aus den drei isomeren Nitrobenzylecyaniden die entsprechenden Dinitrodicyanstilbene erhalten.³⁾

Wenn nun im Benzylecyanid ein weiteres Wasserstoffatom substituiert ist, wie im Methylbenzylecyanid $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CN}$ oder Benzylbenzylecyanid, so bleibt begreiflicherweise unter gleichen Bedingungen die Umsetzung bei der Bildung von Bernsteinsäurederivaten III stehen.⁴⁾



Es fand sich dann, daß die Oxydation im selben Sinne durch verschiedene Dehydrierungsmittel erfolgt, wenn Säurereste in das Benzylecyanid eingetreten sind, wie im Aceto-

¹⁾ Ber. 21, 1358 (1888).

²⁾ Ber. 25, 286 (1892).

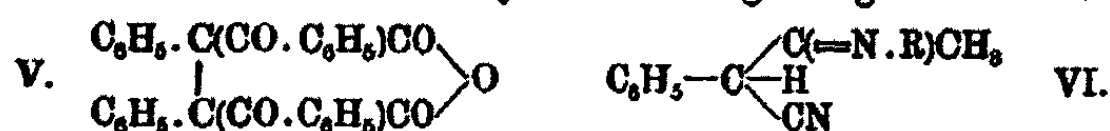
³⁾ G. Heller, Ann. Chem. 332, 279, 283 (1909); 358, 358 (1908).

⁴⁾ Chalanay u. Knoevenagel, Ber. 25, 289 (1892).

benzylcyanid und Benzoylbenzylcyanid, entsprechend dem Schema IV. Besonders lebhaft oxydiert salpetrige Säure, aber auch Salpetersäure, weniger gut Wasserstoffsuperoxyd, ferner wie vorher Natriumalkoholat und Jod. Die Reindarstellung der Substanzen ist durch Bildung von Nebenprodukten und stereoisomeren Verbindungen erschwert. Speziell bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Acetobenzylcyanid sind mehrere Substanzen erhalten worden, die einander isomer sind, doch hat sich die Herausarbeitung als nicht ganz einwandfrei erwiesen, so daß nur das Hauptprodukt beschrieben wird. (Nebenbei bildet sich p-Nitrobenzoesäure, indem wie beim Benzylcyanid die Nitrogruppe zuerst in die p-Stellung eintritt und dann Spaltung und Oxydation erfolgt.)

Bemerkenswert ist noch, daß zwar bei Einwirkung von Natriumäthylat und Jod auf Acetobenzylcyanid Diacetodiphenylbernsteinsäuredinitril gebildet wurde, daß dagegen bei größerer Verdünnung die Acetylreste nachträglich abgespalten waren und Diphenylbernsteinsäurenitril resultierte.

Die Verseifung der Substanzen bot große Schwierigkeiten und es konnten keine krystallisierenden Derivate erhalten werden. Nur bei einem Versuche, durch langes Stehen des Dibenzoyldiphenylbernsteinsäuredinitrils mit konz. Schwefelsäure, bildete sich das Anhydrid der zugehörigen Säure V.



Vom Acetobenzylcyanid ließen sich ohne Schwierigkeit das Anil VI und das Phenylhydrazon erhalten.

Beschreibung der Versuche

Diacetdiphenylbernsteinsäuredinitril (IV) (Herrmann)

6,4 g Acetobenzylcyanid [dargestellt nach Beckh¹⁾] wurden in 64 g Eisessig unter Erwärmen gelöst, dann in Eis gekühlt und tropfenweise 2,8 g Natriumnitrit in 20 ccm Wasser zugegeben; die Abscheidung des Oxydationsproduktes beginnt alsbald und wird durch 24 stündiges Stehen in der Kälte vervollständigt. Das Rohprodukt gibt beim Behandeln mit kaltem

¹⁾ Ber. 31, 330 (1898).

Bernsteinsäurederivate aus Acylbenzylcyaniden 195

Alkohol eine gelbe Verunreinigung ab und wird durch viermaliges Umkrystallisieren aus Methanol rein vom Schmp. 178° erhalten, 0,68 g. Die aus den Mutterlaugen ausgefällte Substanz enthält andere Verbindungen und ist schwer zu reinigen.

4,25 mg gaben 11,82 mg CO_2 und 1,92 mg H_2O .

0,1808 g „ 10,1 ccm N bei 21° und 752 mm.

Berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2$:

	Berechnet	Gefunden:
C.	75,92	75,85 %
H	5,10	5,05 „
N	8,86	8,90 „

Ebensowenig glatt entsteht die gleiche Substanz (mit Spielmeyer), wenn man als Oxydationsmittel 100 Prozent. Salpetersäure verwendet, die mit 2 Tln. Eisessig verdünnt ist und unter Kühlung arbeitet, auch soll nicht mehr als 1 g Acetobenzylcyanid genommen werden. Arbeitet man mit Salpetersäure vom spez. Gew. 1,36, so tritt die Reaktion erst bei Zimmertemperatur ein. Das ausgeschiedene Produkt enthält etwa 80% p-Nitrobenzoesäure, welche durch Sodalösung ausgezogen und identifiziert wurde. Durch wiederholte Krystallisation ließ sich dann das gleiche Dinitril vom Schmp. 178° erhalten. Es konnten aus den Mutterlaugen durch häufige Krystallisationen anscheinend isomere Verbindungen isoliert werden¹⁾, doch ließen sie sich nicht einwandfrei rein darstellen.

1,59 g Acetobenzylcyanid (mit Herrmann) wurden zu einer Lösung von 0,23 g Natrium in der zehnfachen Menge Methanol gegeben und etwas erwärmt; das gebildete Natriumsalz versetzte man mit einer ätherischen Lösung von 1,27 g Jod, worauf Umsetzung erfolgte; nach dem Stehen über Nacht wurde filtriert und aus Alkohol umkrystallisiert. Schmelzpunkt $173-174^{\circ}$, Ausbeute gering.

4,598 mg gaben 12,76 mg CO_2 und 2,22 mg H_2O .

4,81 mg „ 0,88 ccm N bei 21° und 758 mm.

Berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2$:

	Berechnet	Gefunden:
C	75,92	75,68 %
H	5,10	5,4 „
N	8,86	8,81 „

Das Diacetodiphenylbernsteinsäuredinitril ist im allgemeinen leicht löslich. Es wurden viele Versuche angestellt, um die Substanz zu verseifen, doch ohne brauchbare Resultate.

¹⁾ Vgl. Dissertation Gerhard Spielmeyer. Leipzig 1925.

Diphenylbernsteinsäurenitril

Als der gleiche Versuch der Oxydation mit Natrium und Jod mit der Änderung angestellt wurde, daß 12 g Methanol zur Verwendung kamen, bildete sich ein gelbes Reaktionsprodukt in einer Ausbeute von 0,8 g, welches sich als identisch mit dem von Chalanay und Knoevenagel¹⁾ dargestellten Diphenylbernsteinsäurenitril erwies.²⁾ Beim Umkrystallisieren sank auch hier der Schmelzpunkt, was mit Gleichgewichtsverschiebung stereoisomerer Formen erklärt wird.

4,864 mg gaben 14,69 mg CO₂ (0,028 mg Rückstand) u. 2,40 mg H₂O.
0,0901 g „ 9,25 ccm N bei 18,5° und 766 mm.

Berechnet für C ₁₆ H ₁₁ N ₃ :		Gefunden:
C	82,76	82,57 %
H	5,22	5,52 „
N	12,0	12,12 „

Anil des Acetobenzylcyanids (VI) (Spielmeyer)

Löst man 1,6 g Acetobenzylcyanid in 8 g Alkohol, gibt 1 g Anilin, eine geringe Menge Cyankalium und 0,5 g Eisessig hinzu, so hat sich am nächsten Tage das Reaktionsprodukt gebildet, dessen Menge durch Zugabe von etwas Wasser vermehrt werden kann. Aus verdünntem Alkohol scheiden sich feine Nadeln, aus einem Gemisch von 2 Tln. Ligroin und 1 Tl. Benzol glänzende, zu Rosetten angeordnete Blättchen ab. Die Substanz schmilzt bei 102—108° und ist sehr leicht löslich. In Eisessig und auf Zusatz von etwas konzentrierter Salzsäure wird die Verbindung bei kurzem Erhitzen auf dem Wasserbade gespalten.

0,0895 g gaben 0,2688 g CO₂ und 0,0502 g H₂O.
0,0976 g „ 10,85 ccm N bei 24° und 751 mm.

Berechnet für C ₁₆ H ₁₁ N ₃ :		Gefunden:
C	82,05	81,98 %
H	5,98	6,25 „
N	11,97	12,19 „

Das analoge Phenylhydrazon scheidet sich nach dem Zusammengeben berechneter Mengen der Base und Acetobenzyl-

¹⁾ Ber. 25, 295 (1892).

²⁾ Weitere Versuche über die Darstellung sind nicht ausgeführt worden.

Bernsteinsäurederivate aus Acylbenzylcyaniden 197

cyanid in Alkohol aus und krystallisiert in kleinen Mengen aus demselben Lösungsmittel in farblosen, platten Nadeln vom Schmp. 114°. Auch aus Benzol und Ligroin läßt sich die Verbindung gut umkrystallisieren.

0,0717 g gaben 10,55 ccm N bei 22° und 754 mm.

Berechnet für $C_{10}H_{15}N_2$:

N 16,86

Gefunden:

16,89 %

Dibenzoyldiphenylbernsteinsäuredinitril (Herrmann)

Das verwendete Benzoylbenzylcyanid¹⁾ (Cyandesoxybenzoin) wurde analog dem Acetobenzylcyanid dargestellt, indem statt des Essigsäureesters die äquivalente Menge Benzoesäureester zur Verwendung kam.

2,2 g Cyandesoxybenzoin wurden in 18 g Eisessig gelöst und 1,75 g Natriumnitrit in wenig Wasser allmählich zugegeben. Die Substanz begann sich alsbald abzuscheiden und wurde nach 24 Stunden filtriert, mit Eisessig nochmals verrührt und abgepreßt. 0,85 g. Nach zweimaliger Krystallisation aus Eisessig und aus Toluol mit Alkohol lag der Schmelzpunkt bei 207°, kurz vorher erfolgte Gelbfärbung. Die Verbindung ist im allgemeinen gut löslich.

5,085 mg gaben 15,19 mg CO_2 und 2,20 mg H_2O .

0,1002 g „ 5,7 ccm N bei 20° und 756 mm.

Berechnet für $C_{20}H_{16}O_2N_2$:

C 81,78

H 4,58

N 6,37

Gefunden:

81,47 %

4,84 „

6,59 „

Das Dinitril entstand auch in geringer Menge, als 2,2 g Benzoylbenzylcyanid in 20 g Eisessig gelöst und mit 20 g 80proz. Wasserstoffsuperoxyd versetzt wurden. Nach längerem Erhitzen und Stehenlassen in der Kälte wurde filtriert. Die aus Eisessig krystallisierte Substanz erwies sich als identisch mit der vorher beschriebenen Verbindung vom Schmp. 207°. 0,15 g. Gleichzeitig findet zum Teil Spaltung statt, da nach dem Eindampfen der Mutterlauge Benzoesäure isoliert werden konnte.

Als ferner zu einer Methyllatlösung aus 2,3 g Methanol und 0,28 g Natrium 2,2 g Benzoylbenzylcyanid zugefügt wurden

¹⁾ E. v. Meyer, dies. Journ. [2] 52, 115 (1895); Walther und Schickler, dies. Journ. [2] 55, 308 (1897).

und dann 2,27 g Jod in Äther gelöst, krystallisierte ebenfalls das Dinitril aus und zeigte nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Eisessig den Schmp. 207°. 0,15 g. Es scheint noch ein Isomeres zu entstehen.

Dibenzoyldiphenylbernsteinsäureanhydrid

Zahlreiche Versuche zur Verseifung des Dinitrils führten nicht zu krystallisierten Derivaten. Einmal wurde nach zwei Monate langem Stehen in konzentrierter Schwefelsäure, auf vorsichtigen Zusatz von Wasser, eine farblose Substanz erhalten, die zunächst mit wenig Alkohol verrührt wurde. Der ungelöste Rückstand schmolz nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 248°; die Verbindung enthielt keinen Stickstoff und hatte die Zusammensetzung des Dibenzoyldiphenylbernsteinsäureanhydrids.

4,44 mg gaben 12,78 mg CO₂ und 1,88 mg H₂O.

4,264 mg „ 12,25 mg CO₂ „ 1,79 mg H₂O.

Berechnet für C₂₀H₁₀O₆:

C	78,24
H	4,88

Gefunden:

78,50	78,84 %
4,72	4,89 „

Aus dem Anhydrid bildete sich mit alkoholischem Kali das Salz der Säure; die wäßrige Lösung schied auf Zusatz von Salzsäure die freie Verbindung aus, welche aus Mangel an Material nicht untersucht werden konnte.

Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium
der Universität Gießen

Untersuchungen in der Triphenylmethanreihe

(Gleichzeitig 12. Mitteilung über Thiophenole)

Von

K. Brand und Heinrich Pabst

(Eingegangen am 8. Oktober 1928)

24A-157

Vor einiger Zeit haben K. Brand und W. Groebe¹⁾ gezeigt, daß die 2-Methylmercapto-5-chlor-triphenylcarboniumsalze gegen Hydrolyse viel weniger beständig sind als die entsprechenden 2-Methylmercapto-triphenylcarboniumsalze, während im Farbton, also im Verlauf der Absorptionskurven, ein wesentlicher Unterschied zwischen den Lösungen der ersteren und denen der letzteren nicht besteht; die chlorhaltigen unterscheiden sich von den chlorfreien Carboniumsalzen lediglich durch eine niedrigere Molarextinktion. Chlor in p-Stellung zur Methylmercaptogruppe — also in m-Stellung zum Zentralkohlenstoffatom — setzt mithin zwar die Beständigkeit der 2-Methylmercapto-triphenylcarboniumsalze gegen Hydrolyse herab, ist aber ohne nennenswerten Einfluß auf die Farbtiefe der Lösungen dieser Salze. Um den Einfluß von Chlor in m-Stellung zum Zentralkohlenstoffatom auf die Beständigkeit gegen Hydrolyse und auf die Farbe der in 2-Stellung zum Zentralkohlenstoffatom substituierten Triphenylcarboniumsalze näher kennen zu lernen, wurden zunächst die noch nicht bekannten 2-Methoxy-5-chlortriphenyl-carbinole (VIII, IX und X) dargestellt und das Verhalten ihrer Carboniumsalze mit dem der Carboniumsalze aus den 2-Methoxy-, 2-Methylmercapto- und 2-Methylmercapto-5-chlortriphenyl-carbinolen verglichen.

¹⁾ Dies. Journ. [2] 108, 1 u. ff. (1924); 109, 10 u. 32 (1925).

2-Nitro-1,4-dichlorbenzol wurde mit Methanol und Kaliumhydroxyd in 2-Nitro-4-chloranisol (I)¹⁾ und dieses mit Eisen und Salzsäure in das 2-Amino-4-chloranisol (II)²⁾ verwandelt.

Hieraus wurde nach Sandmeyer sowohl das 2-Brom-4-chloranisol (III) als auch das 2-Cyan-4-chloranisol (IV) dargestellt. Letzteres wurde mit alkoholischer Kalilauge zu 2-Methoxy-5-chlorbenzoesäure (V)³⁾ verseift, die sich leicht in den Methylester (VI) überführen ließ. Dieser Ester (VI) konnte in kurzer Frist und mit guter Ausbeute auch aus der käuflichen 2-Oxy-5-chlorbenzoesäure (Chlorsalicylsäure analog V) und Dimethylsulfat gewonnen werden.

2-Methoxy-5-chlorphenyl-magnesiumbromid (VII) lieferte mit Benzophenon das 2-Methoxy-5-chlor-triphenylcarbinol (VIII), das sowohl mit Zinkstaub und Eisessig als auch mit Alkohol und Chlorwasserstoff⁴⁾ in das 2-Methoxy-5-chlor-triphenylmethan (VIII, für OH:H) verwandelt werden konnte.

¹⁾ Über die Bildung von 2-Nitro-4-chloranisol aus 2-Nitro-1,4-dichlorbenzol und Methanol siehe: Akt.-Ges. f. Anilinfabrik., Berlin, D.R.P. 187 956 und B.A.S.F., D.R.P. 140 133, Chem. Zentralbl. 1903, I, 112 u. 797; F. Reverdin, Ber. 36, 1869 (1903); A. F. Holleman u. J. De Moog u. Fred. Swarts, Rec. trav. chim. de Pays-Bas 35, 1—66 u. 181—185; Chem. Zentralbl. 1916, I, 47 u. 206 (hier Bildung von 2-Nitro-4-chloranisol aus 2-Nitro-4-chlor-fluorbenzol); O. Matter, D.R.P. 386 618; Chem. Zentralbl. 1924, I, 3632; J. S. Tursky, A. Piotrowski u. S. Winawer, Chem. Zentralbl. 1927, II, 809. — Über Nitrierung von 4-Chloranisol siehe: F. Reverdin, Ber. 29, 2599 (1896); F. Reverdin u. F. Eckhard, Ber. 32, 2628 (1899). — Über Chlorierung von 2-Nitroanisol siehe: K. Oehler, Offenbach, D.R.P. 161 664; Chem. Zentralbl. 1905, II, 188.

²⁾ Über 2-Amino-4-chloranisol siehe: Akt.-Ges. f. Anilinfabrik., Berlin, D.R.P. 187 956 und B.A.S.F., D.R.P. 140 133; Chem. Zentralbl. 1903, I, 112 u. 797. 2-Amino-4-chloranisol aus 2-Nitro-4-chloranisol mit Zinn und Salzsäure: F. Reverdin u. F. Eckhard, Ber. 32, 2638 (1899); H. H. Hodgson u. J. W. Handley, Soc. 1926, 542—546; Chem. Zentralbl. 1926, I, 3142; mit Zinnchlorür und Salzsäure: L. Ch. Raiford u. J. O. Colbert, Amer. Soc. 48, 2652—2662; Chem. Zentralbl. 1926, II, 2896; mit Eisen und Salzsäure: Die inzwischen erschienenen Mitteilungen von J. S. Tursky, A. Piotrowski u. S. Winawer, Chem. Zentralbl. 1927, II, 809.

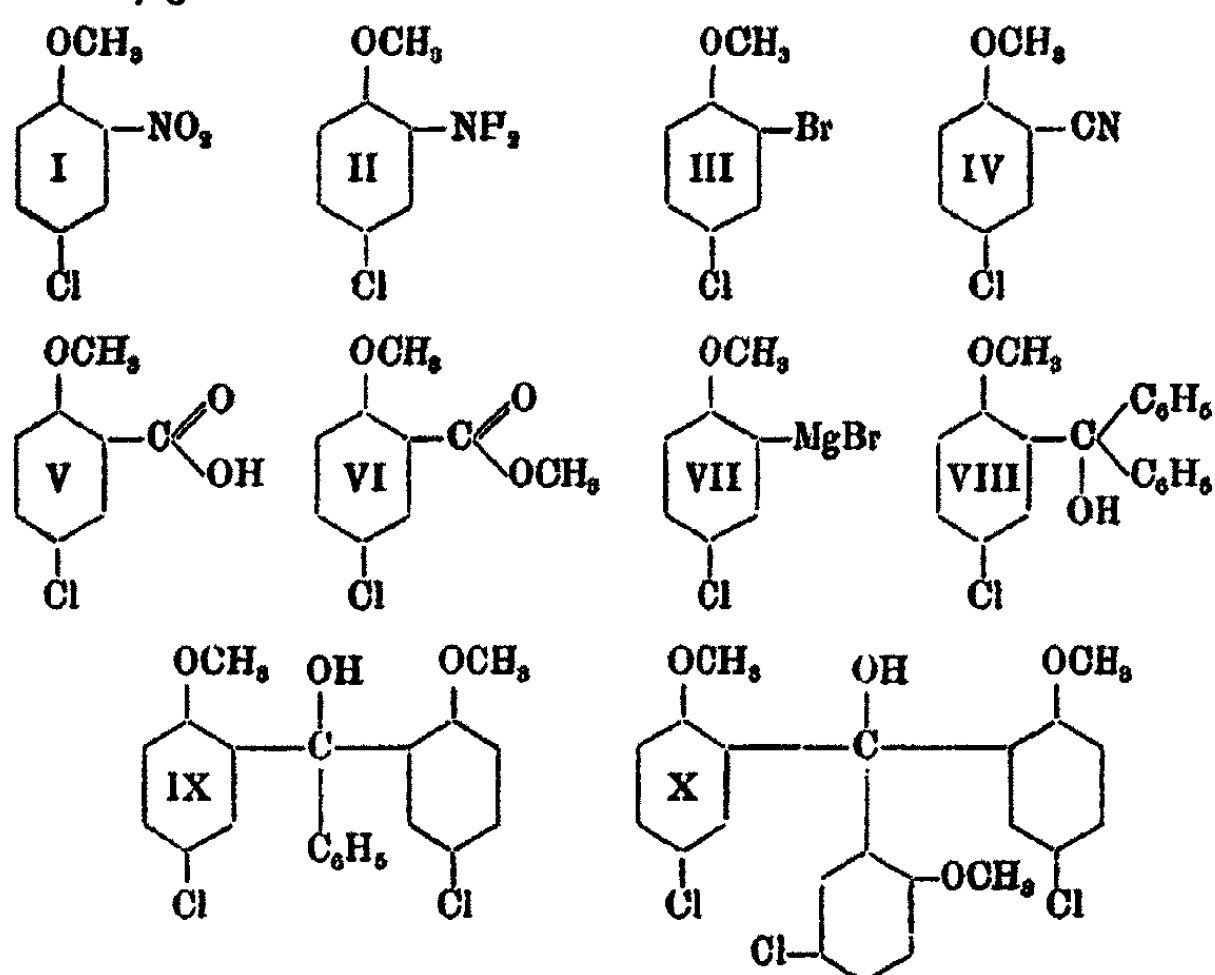
³⁾ Die Säure wurde zuerst von Peratoner und Condorelli durch Oxydation von 2-Methyl-4-chloranisol mit Kaliumpermanganat (G. 28, I, 211); Beilstein (4. Aufl., X, 108) und später von Henrik Jörlander bei der Oxydation von 2-Methoxy-5-chlor- ω -chloracetophenon mit Kaliumpermanganat erhalten, Ber. 50, 1462 (1913). Schmp. 81—82° (P. u. C.), 80° (J.). Gefunden 82°.

⁴⁾ H. Kauffmann u. P. Pannwitz, Ber. 45, 766 (1912).

Untersuchungen in der Triphenylmethanreihe 201

Aus Benzoesäureester und 2-Methoxy-5-chlorphenyl-magnesiumbromid (VII) wurde das 2,2'-Dimethoxy-5,5'-dichlor-triphenylcarbinol (IX) und aus diesem das 2,2'-Dimethoxy-5,5'-dichlor-triphenylmethan (IX, für OH:H) erhalten.

Schließlich wurde noch aus 2-Methoxy-5-chlorphenyl-magnesiumbromid (VII) und 2-Methoxy-5-chlorbenzoesäuremethylester (VI) das 2,2',2''-Trimethoxy-5,5',5''-trichlor-triphenylcarbinol (X) und aus diesem durch Reduktion das 2,2',2''-Trimethoxy-5,5',5''-trichlor-triphenylmethan (X, für OH:H) gewonnen.



Die den drei 2-Methoxy-5-chlor-triphenylcarbinolen (VIII—X) entsprechenden 2-Methoxy-¹⁾, 2-Methylmercapto-²⁾ und 2-Methylmercapto-5-chlor-triphenylcarbinole³⁾ wurden nach den Angaben der in den Fußnoten genannten Autoren dargestellt.

¹⁾ A. v. Baeyer u. V. Villiger, Ber. 35, 1198, 3025, 3027 (1902); 36, 2787 (1903); Bistrzycki u. Herbst, Ber. 35, 3187 (1902); 36, 2884 (1903); A. v. Baeyer, Ann. Chem. 354, 168 (1907); H. Kauffmann u. P. Pannwitz, Ber. 45, 769 (1912).

²⁾ K. Brand u. O. Stallmann, Ber. 54, 1578 (1921); dies. Journ. [2] 107, 358 (1924).

³⁾ K. Brand u. W. Groebe, dies. Journ. [2] 108, 1 u. ff. (1924).

Sowohl die drei 2-Methoxy- als auch die drei 2-Methylmercapto- und die drei 2-Methylmercapto-5-chlor-triphenylcarbinole können mit Chlorwasserstoff in die entsprechenden Chlorwasserstoffester (Triarylchlormethane) übergeführt werden. Es ist uns aber bisher nicht gelungen, in den drei 2-Methoxy-5-chlor-triphenylcarbinolen (VIII—X) auf dem gleichen Wege die Hydroxylgruppen durch Chlor zu ersetzen.

Die Beständigkeit der 2-Methoxy-, 2-Methoxy-5-chlor-, 2-Methylmercapto- und 2-Methylmercapto-5-chlor-triphenylcarboniumsalze gegen Hydrolyse wurde nach der bekannten Methode von Baeyer und Villiger¹⁾ bestimmt. Mischungen aus Eisessig und Salzsäure konnten dabei nicht Verwendung finden, da die Lösungen der 2-Methoxy-5-chlor-triphenylcarbinole in Eisessig auf Zusatz dieser Mischung Fällungen gaben. Dagegen bot die Bestimmung der Beständigkeit der Carboniumsulfate und -perchlorate keine Schwierigkeiten und bei einiger Übung und wiederholter Titration waren die Endpunkte gut zu erkennen.

Beim Abschluß dieser Untersuchung war die wichtige Arbeit von K. Ziegler und S. Boye „Über die Messung der Basizität von Carbinolen“²⁾ noch nicht erschienen. Die dort angegebene Methode konnte daher bei der Messung der untersuchten Carbinole noch nicht verwendet werden. Doch dürfte die Genauigkeit der mit der Methode von Baeyer und Villiger erhaltenen Werte bei dem glatten Verlauf der Titration für den hier angestrebten Vergleich ausreichend sein.

In der folgenden Tabelle bedeuten: A = die verbrauchte Anzahl cm Alkohol (95 %), B = die aus A berechnete „Beständigkeit“ der betreffenden Carboniumsalze, bezogen auf die entsprechenden Triphenylcarboniumsalze = 1, C = die nach dem Potenzgesetz ermittelten Werte für die Beständigkeit.

Wenn die unter 1 liegenden Werte für B und C mit zwei Dezimalen angegeben werden, so soll damit keineswegs ein bestimmter Grad von Genauigkeit der Baeyer-Villigerschen Methode zum Ausdruck gebracht werden, es sollen lediglich alle aus A berechneten Werte, sowohl die über als auch die unter 1 liegenden, in der Tabelle mit gleicher Stellenzahl erscheinen.

¹⁾ Ber. 35, 3020 (1902).

²⁾ Ann. Chem. 458, 229—247 (1927).

10 ccm 0,001-molarer Lösung in Eisessig von	+10 ccm 20% H ₂ SO ₄ enthaltendem Eis- essig			+10 ccm 40% H ₂ SO ₄ enthaltendem Eis- essig			+10 ccm 35% ¹⁾ Über- chlorsäure enthalten- dem Eisessig		
	A	B	C	A	B	C	A	B	C
	4,7	1	1	9	1	1	6,7	1	1
Triphenylcarbinol									
2-Methoxy	9,3	2	2	18	2	2	12,4	1,9	1,9
2,2'-Dimethoxy	16,5	3,5	4	34,2	3,8	4	21,4	3,2	3,6
2,2',2''-Trimethoxy-triphenylcarbinol	35	7,5	8	71,2	7,8	8	43,8	6,5	6,8
2-Methoxy-5-chlor	2,9	0,62	0,62	7	0,8	0,8	4,3	0,64	0,64
2,2'-Dimethoxy-5,5'-dichlor	1,1	0,23	0,38	5	0,55	0,64	1,7	0,25	0,41
2,2',2''-Trimethoxy-5,5',5''-trichlor-triphenyl- carbinol	2,8	0,8	0,24	7,9	0,88	0,51	5,7	0,85	0,26
2-Methylmercapto	6,1	1,3	1,3	13,8	1,5	1,5	8,5	1,3	1,3
2,2'-Di-(methylmercapto)	7,8	1,7	1,7	16,5	1,8	2,8	11,2	1,7	1,7
2,2',2''-Tri-(methylmercapto)-triphenylcarbinol	10,3	2,3	2,2	25,0	2,8	3,4	17,2	2,6	2,2
2-Methylmercapto-5-chlor	2,3	0,5	0,5	8,1	0,9	0,9	4,7	0,7	0,7
2,2'-Di-(methylmercapto)-5,5'-dichlor	1,7	0,36	0,25	7,0	0,78	0,81	3,8	0,57	0,49
2,2',2''-Tri-(methylmercapto)-5,5',5''-trichlor- triphenylcarbinol	1,2	0,24	0,13	6,6	0,73	0,72	3,5	0,52	0,34

¹⁾ Erhalten durch Mischen von Eisessig mit 70 prozent. Überchlorsäure.

Die neuerdings für die Beständigkeit der 2-Methylmercapto- und 2-Methylmercapto-5-chlor-triphenylcarboniumsalze erhaltenen Werte weisen mit den früher¹⁾ ermittelten eine recht gute Übereinstimmung auf.

Aus der Tabelle geht hervor, daß die Beständigkeit der 2-Methoxy-5-chlor-triphenylcarboniumsalze gegen Hydrolyse erheblich geringer ist als die der entsprechenden 2-Methoxy-triphenylcarboniumsalze, ja daß sie nicht einmal die der Triphenylcarboniumsalze selbst erreicht. Das in p-Stellung zur Methoxygruppe — also in m-Stellung zum Zentralkohlenstoffatom — stehende Chlor schaltet also nicht nur den die Beständigkeit der Triphenylcarboniumsalze erhöhenden Einfluß dieser Methoxygruppe aus, sondern es drückt auch noch die Beständigkeit dieser Carboniumsalze unter die der Triphenylcarboniumsalze selbst herab. Die 2-Methoxy-5-chlor-triphenylcarboniumsalze ähneln mithin den von K. Brand u. W. Groebe¹⁾ untersuchten 2-Methylmercapto-5-chlor-triphenylcarboniumsalzen. Während aber bei diesen die Beständigkeit mit zunehmendem Chlorgehalt fällt, also bei den 2,2',2''-Tri-(methylmercapto)-5,5',5''-trichlor-triphenylcarboniumsalzen den niedrigsten Wert zeigt, besitzen bei jenen die 2,2'-Dimethoxy-5,5'-dichlor-triphenylcarboniumsalze die geringsten und die 2,2',2''-Trimethoxy-5,5',5''-trichlor-triphenylcarboniumsalze die höchsten Werte der Beständigkeit. Dieses auffallende Verhalten bedarf noch der weiteren Klärung.

Schon oben wurde darauf hingewiesen, daß es bisher nicht gelang, aus 2-Methoxy-5-chlor-triphenylcarbinolen unter denselben Bedingungen wie aus 2-Methylmercapto-5-chlor-triphenylcarbinolen mit Chlorwasserstoff Chlorwasserstoffester (Triarylchlormethane) darzustellen. Da erstere beständigere Carboniumsalze bilden als letztere, so ist dieses Verhalten immerhin auffallend. Man darf hieraus vielleicht den Schluß ziehen, daß bei der Bestimmung der „Basizität der Triarylcarbinole“ nach Baeyer und Villiger bestimmt nicht nur die Reaktionsfähigkeit der Hydroxylgruppe gemessen wird, sondern daß die hierbei erhaltenen Werte von mehreren Reaktionen, die schon früher von K. Brand¹⁾ erörtert wurden, beeinflußt werden.

¹⁾ Dies. Journ. [2] 109, 1 (1925).

Untersuchungen in der Triphenylmethanreihe 205

Die Lösungen der untersuchten Carbinole zeigen folgende Farbe:

	i. CH_3COOH + H_2SO_4	i. flüssiges SO_2
Triphenylcarbinol	gelborange	gelb
2-Methoxy-	kirschrot	schwach rot
2,2'-Dimethoxy-	braunviolett	braunviolett
2,2',2''-Trimethoxy-	blauviolett	blauviolett
2-Methoxy-5-chlor-	blaugrün	gelbgrün
2,2'-Dimethoxy-5,5'-dichlor-	blau	kaum gefärbt
2,2',2''-Trimethoxy-5,5',5''-trichlor-	blau	blau
2-Methylmercapto-	gelbst.grün	grüngelb
2,2'-Di-(methylmercapto)-	gelbst.grün	grün
2,2',2''-Tri-(methylmercapto)-	gelbst.grün	grün
2-Methylmercapto-5-chlor-	gelbst.grün	schwach grün
2,2'-Di-(methylmercapto)-5,5'-dichlor-	gelbst.grün	grün
2,2',2''-Tri-(methylmercapto)-5,5',5''-trichlor-triphenylcarbinol	gelbst.grün	grüngelb

Es wurden auch die Absorptionskurven der Carboniumsalze aus den neu dargestellten 2-Methoxy-5-chlor-triphenylcarbinolen aufgenommen und die Leitfähigkeit der 2-Methoxy-, 2-Methoxy-5-chlor-, 2-Methylmercapto- und 2-Methylmercapto-5-chlor-triphenylcarbinole, sowie der aus diesen Carbinolen zugänglichen Triarylchlormethane in flüssigem Schwefeldioxyd bestimmt. Hierauf wird später zurückgekommen werden.

Versuche

2-Nitro-4-chloranisol (Formel I)

Die auf dem Wasserbade kochende Lösung von 384 g 2-Nitro-1,4-dichlorbenzol in 500—600 ccm Methanol wurde allmählich mit einer Lösung von 80 g Ätzkali in 240 g Methanol versetzt. Unter lebhaftem Sieden schied die Flüssigkeit Kochsalz ab und nahm intensiv rote Farbe an. Nach 2—3 Stunden war die Reaktion beendet. Beim Erkalten krystallisierte das 2-Nitro-4-chloranisol in feinen Nadeln aus, die mit Wasser von Kochsalz und mit Methylalkohol von unverändertem Nitrodichlorbenzol befreit wurden. Aus Alkohol oder Benzin krystalli-

siert 2-Nitro-4-chloranisol in farblosen Nadeln und zeigt den von Reverdin angegebenen Schmp. 98°.

2-Amino-4-chloranisol (Formel II)

Die auf dem Wasserbade siedende Lösung von 100 g getrocknetem und fein zerriebenem (aber nicht umkrystallisiertem) 2-Nitro-4-chloranisol in 300 ccm Alkohol wurde in einem für die spätere Wasserdampfdestillation geeigneten Rundkolben unter kräftigem Schütteln im Verlaufe von 3—4 Stunden abwechselnd in kleinen Mengen mit 100 g Eisenpulver und 150 ccm Salzsäure versetzt. Nach beendeter Reduktion wurde die Reaktionsflüssigkeit mit festem Ätznatron übersättigt und mit Wasserdampf das 2-Amino-4-chloranisol, welches bereits im Kühler erstarrte, übergetrieben. Es krystallisiert aus Alkohol in langen feinen Nadeln mit dem angegebenen Schmelzpunkt von 82°.

2-Brom-4-chloranisol (Formel III)

Die heiße Lösung von 16 g 2-Amino-4-chloranisol in 20-prozent. Schwefelsäure wurde unter ständigem Rühren rasch abgekühlt, um das Sulfat in feinen Nadeln abzuscheiden, und dieses dann in üblicher Weise mit einer Lösung von 9 g Natriumnitrit in 10 ccm Wasser diazotiert. Die Diazoniumsulfatlösung wurde unter kräftigem Umschütteln zu einer auf 60—70° erwärmten Aufschlämmung von Kupfer-1-bromid (erhalten aus 50 g Kupfersulfat) in einer 30 g Kaliumbromid enthaltenden Lösung gegeben. Unter lebhafter Stickstoffentwicklung bildete sich eine braune harzige Masse, aus der nach Zusatz von 100 ccm konzentrierter Salzsäure Wasserdampf ein gelb gefärbtes Öl mitführte. Das Öl wurde mit Natronlauge gewaschen und in Äther aufgenommen. Der ätherische Auszug wurde nach dem Trocknen mit Calciumchlorid vom Äther befreit und im Vakuum destilliert. Unter 12 mm Druck ging zwischen 127° und 130° ein farbloses, stark lichtbrechendes Öl über, das beim Abkühlen erstarrte und sich aus Ligroin in farblosen Krystallnadeln vom Schmp. 29—30° abschied. Die Ausbeute betrug 65%. Das 2-Brom-4-chloranisol löst sich leicht in Alkohol, Äther, Benzol, Toluol, Xylol und Aceton. In Ligroin ist es in der Kälte schwer, in der Hitze leicht löslich.

Untersuchungen in der Triphenylmethanreihe 207

8,76 mg gaben 5,24 mg CO₂ und 0,879 mg H₂O.
0,1192 g „ 0,1777 g AgCl + AgBr.
0,120 g „ 0,1788 g AgCl + AgBr.

Berechnet für C ₇ H ₆ OBrCl (221,43):		Gefunden:		
C	87,9	88,0	— %	
H	2,7	2,6	— „	
Cl	16,0	15,8	15,8 „	
Br	86,1	86,2	86,2 „	
d ₄ ^{20°} = 1,6170				
n _a ^{20,1°} = 1,58025		n _a ^{20,2°} = 1,58022		
n _D ^{20,1°} = 1,58592		n _D ^{20,2°} = 1,58580		
n _β ^{20,1°} = 1,80078		n _β ^{20,2°} = 1,80068		
	M _a	M _D	M _β	M _β - M _a
Gef.	45,59	45,95	46,89	1,80
Ber.	44,95	45,20	45,92	0,97
EM	+0,64	+0,75	+0,97	+ 0,88
EΣ	+0,29	+0,84	+0,44	+84 %

2-Cyan-4-chloranisol (Formel IV)

Die Verbindung wurde nach der oben mitgeteilten, sinn-
gemäß abgeänderten Vorschrift für das 2-Brom-4-chloranisol
dargestellt. Das mit Wasserdampf übergetriebene Nitril er-
starrte schon im Kühler und konnte abgesaugt werden. Die
Ausbeute an so gewonnenem Nitril betrug 60—70 %. Es
krystallisiert aus Alkohol in langen weißen Nadeln, die bei
99° schmelzen und sich in Äther, Benzol, Chloroform, Aceton,
Toluol, Xylol und heißem Alkohol leicht lösen.

4,06 mg gaben 8,01 ccm N₂ bei 25° und 752 mm.
3,41 mg „ 2,60 ccm N₂ bei 22° „ 744 mm.
0,1282 g „ 0,1085 g AgCl.
0,1202 g „ 0,1040 g AgCl.

Berechnet für C ₇ H ₅ ONCl:		Gefunden:	
Cl	21,2	20,9	21,4 %
N	8,4	8,1	8,4 „

2-Methoxy-5-chlorbenzoesäure (Formel V)

Die Lösung gleicher Gewichtsteile von 2-Cyan-4-chlor-
anisol und Kaliumhydroxyd in verdünntem Alkohol (auf 1 g
Nitril 6 ccm Alkohol und 3 ccm Wasser) wurde am Rückfluß-

kühler bis zum Aufhören der Ammoniakentwicklung gekocht, wozu 2—3 Tage nötig waren. Aus der mit 100 ccm Wasser versetzten und dann filtrierten Flüssigkeit wurde die 2-Methoxy-5-chlorbenzoesäure mit konzentrierter Salzsäure als weißes flockiges Pulver gefällt. Sie wurde abgesaugt und krystallisierte aus Wasser in farblosen Nadeln vom Schmp. 82°.

4,82 mg gaben 9,16 mg CO₂ und 1,65 mg H₂O.

0,1231 g „ 0,0937 g AgCl.

0,1194 g „ 0,0907 g AgCl.

Berechnet für C₈H₇O₂Cl:

	Berechnet	Gefunden:	
C	51,5	51,8	— %
H	3,8	3,8	— „
Cl	19,0	18,8	18,8 „

2-Methoxy-5-chlorbenzoesäuremethylester (Formel VI)

In die am Rückflußkühler kochende Lösung von 50 g 2-Methoxy-5-chlorbenzoesäure in 200—250 ccm Methylalkohol wurde 3—4 Stunden lang mit Schwefelsäure getrockneter Chlorwasserstoff eingeleitet. Hierbei schied sich der 2-Methoxy-5-chlorbenzoesäuremethylester als dunkel gefärbtes Öl ab. Nach beendeter Reaktion wurde der Methylalkohol abdestilliert und der Rückstand mit Wasserdampf behandelt. Der Ester ging als fast farbloses Öl über. Das Öl wurde in Äther aufgenommen, der ätherische Auszug nach dem Trocknen mit Natriumsulfat zunächst vom Äther befreit und dann destilliert. Unter gewöhnlichem Druck ging der Ester als vollkommen farbloses, sich aber bald gelb färbendes Öl vom Sdp. 235 bis 240° über.

2-Methoxy-5-chlorbenzoesäuremethylester kann auch in guter Ausbeute aus Chlorsalicylsäure folgendermaßen dargestellt werden. Eine Mischung von 50 g chlorsalicylsaurem Natrium, 50 ccm Natronlauge (spez. Gew. 1,36) und 70 g Dimethylsulfat werden erwärmt. Da bei 90° stürmische Reaktion eintritt, so dreht man die Flamme ab. Die Reaktion ist so stark exotherm, daß die Flüssigkeit ohne äußere Wärmezufuhr im Sieden bleibt. Nach dem Erkalten wird die erstarrte Masse ausgeäthert und der Auszug erst mit verdünnter Schwefelsäure und dann mit Natronlauge kräftig geschüttelt. Nach dem Trocknen mit Natriumsulfat wird zunächst der Äther entfernt

und der Rückstand der Destillation unterworfen. Bei gewöhnlichem Druck geht der 2-Methoxy-5-chlorbenzoesäuremethylester als farbloses Öl bei 235—240° über. Es erwies sich als identisch mit dem aus der 2-Methoxy-5-chlorbenzoesäure nach der ersten Vorschrift erhaltenen Ester.

5,281 mg gaben 10,405 mg CO₂ und 2,28 mg H₂O.
 4,51 mg „ 8,91 mg CO₂ „ 1,85 mg H₂O.
 0,0925 g „ 0,0862 g AgCl.
 0,1241 g „ 0,0889 g AgCl.

Berechnet für C ₉ H ₆ O ₂ Cl:		Gefunden:	
C	58,9	53,7	58,9 %
H	4,5	4,7	4,6 „
Cl	17,7	17,7	17,7 „

2-Methoxy-5-chlor-triphenylcarbinol (Formel VIII)

2,4g Magnesiumspäne, die mit etwas Jod angeätzt waren, wurden mit einer Lösung von 22,1 g 2-Brom-4-chloranisol in 40—50 ccm absolutem Äther übergossen. Es trat sofort heftige Reaktion ein, die allmählich nachließ und durch Erwärmen auf dem Wasserbade beendet wurde. Nach etwa 2—3 Stunden war das Magnesium bis auf einen kleinen Rest gelöst. Die Lösung von 4-Chloranisyl-2-magnesiumbromid wurde unter Eiskühlung langsam und in kleinen Mengen mit einer Lösung von 18,4 g Benzophenon in 50 ccm absolutem Äther versetzt. Jeder einfallende Tropfen erzeugte einen schwach rosa gefärbten Niederschlag, der sich jedoch im Überschuß der Chloranisylmagnesiumbromidlösung wieder auflöste. Erst nach Zusatz des größeren Teils der Benzophenonlösung entstand ein bleibender Niederschlag. Das Reaktionsgemisch wurde noch 2—3 Stunden auf dem Wasserbade im Sieden erhalten, wobei der anfangs ölige Niederschlag erstarrte. Das erst mit Eis zerlegte, dann mit Schwefelsäure versetzte Gemisch wurde mit Wasserdampf vom Äther, unverändertem Bromchloranisol und Benzophenon befreit, und das im Kolben verbleibende braune Öl von der Flüssigkeit getrennt. Beim Verreiben mit Alkohol schied es farblose Krystalle ab, die nach dem Absaugen und Umkrystallisieren aus heißem Alkohol unter Zusatz von Tierkohle in schönen langen Nadeln vom Schmp. 124° erhalten wurden. Die Ausbeute betrug 50—60%. Das Carbinol löst sich leicht in Äther, Chloroform, Benzol, Eisessig und heißem

Alkohol, von Eisessig-Schwefelsäure wird es mit grüner Farbe aufgenommen.

4,308 mg	gaben	11,705 mg	CO ₂	und	2,0 mg	H ₂ O.
4,51 mg	"	12,26 mg	CO ₂	"	2,10 mg	H ₂ O.
0,117 g	"	0,051 g	AgCl.			
0,182 g	"	0,0795 g	AgCl.			

Berechnet für C₃₀H₁₇O₂Cl:

		Gefunden:	
C	78,9	74,1	74,1 %
H	5,8	5,2	5,2 "
Cl	10,9	10,8	10,8 "

2-Methoxy-5-chlor-triphenylmethan (Formel VIII, für OH:H)

Die Lösung von 2 g 2-Methoxy-5-chlor-triphenylcarbinol in wenig Eisessig wurde 5—6 Stunden mit wenig Zinkstaub am Rückflußkühler gekocht. Die filtrierte Flüssigkeit schied beim Erkalten das entstandene 2-Methoxy-5-chlor-triphenylmethan in feinen Krystallen fast vollständig ab. Es zeigte nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol den Schmp. 120°.

Das eben beschriebene 2-Methoxy-5-chlor-triphenylmethan ließ sich auch nach Kauffmann und Pannwitz¹⁾ folgendermaßen gewinnen.

In die Aufschlammung von 2 g Carbinol in 25 ccm absolutem Alkohol wurde unter Erwärmen trockener Chlorwasserstoff eingeleitet. Die Flüssigkeit färbte sich sofort intensiv rot und nach kurzer Zeit ging das Carbinol vollkommen in Lösung. Die Reaktion wurde jetzt unterbrochen und Chlorwasserstoff und ein Teil des Alkohols durch Abdampfen entfernt. Beim Abdampfen schied sich das 2-Methoxy-5-chlor-triphenylmethan in fast quantitativer Ausbeute in farblosen gut ausgebildeten Krystallen ab, die nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 120° schmolzen. Das 2-Methoxy-5-chlor-triphenylmethan löst sich sehr leicht in Aceton, Äther, Xylol, Toluol, heißem Eisessig und Alkohol. Seine Lösung in Eisessig-Schwefelsäure nimmt schwach grüne Farbe an.

4,227 mg	gaben	12,01 mg	CO ₂	und	2,165 mg	H ₂ O.
4,882 mg	"	12,49 mg	CO ₂	"	2,147 mg	H ₂ O.
0,1221 g	"	0,0581 g	AgCl.			
0,1982 g	"	0,0911 g	AgCl.			

¹⁾ Vgl. Anm. 4 S. 200.

Berechnet für $C_{30}H_{17}OCl$:		Gefunden:	
C	77,8	77,5	77,7 %
H	5,6	5,7	5,5 „
Cl	11,5	11,4	11,4 „

2,2'-Dimethoxy-5,5'-dichlor-triphenylcarbinol
(Formel IX)

Die aus 22,1 g 2-Brom-4-chloranisol, 2,4 g Magnesiumspänen und 40—50 ccm absolutem Äther erhaltene Lösung wurde gut mit Eis gekühlt und nach und nach mit einer Lösung von 7,9 g Benzoesäureäthylester in 50 ccm Äther versetzt. Es setzte sich ein fast farbloser, schmieriger Niederschlag ab. Das Reaktionsgemisch wurde einige Zeit sich selbst überlassen und dann zur Beendigung der Reaktion noch eine Stunde auf dem Wasserbade erhitzt. Nach dem Erkalten wurde die Reaktionsmischung mit Eis zersetzt, mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und mit Wasserdampf vom Äther, unverändertem Bromchloranisol und Benzoesäureäthylester befreit. Die im Kolben verbliebene feste Masse wurde abfiltriert und aus Eisessig oder Alkohol umkrystallisiert. Die erhaltenen Krystalle von 2, 2'-Dimethoxy-5, 5'-dichlor-triphenylcarbinol schmolzen bei 190° . Die Ausbeute betrug 60—70 %. Das 2,2'-Dimethoxy-5,5'-dichlor-triphenylcarbinol löst sich leicht in Benzol, Chloroform, Xylol und Toluol, in Eisessig und Alkohol dagegen schwer. Es wird von Eisessig-Schwefelsäure mit blaugrüner Farbe aufgenommen.

4,665 mg gaben	11,10 mg CO_2 und 2,0 mg H_2O .
4,94 mg „	11,775 mg CO_2 „ 2,066 mg H_2O .
0,1242 g „	0,0905 g AgCl.
0,1157 g „	0,0843 g AgCl.

Berechnet für $C_{21}H_{13}O_2Cl_2$:		Gefunden:	
C	64,8	64,9	65,0 %
H	4,7	4,8	4,7 „
Cl	18,2	18,0	18,0 „

2,2'-Dimethoxy-5,5'-dichlor-triphenylmethan
(Formel IX, für OH:H)

Die siedende Lösung von 2 g 2,2'-Dimethoxy-5,5'-dichlor-triphenylcarbinol in wenig Eisessig wurde im Verlaufe von

1—2 Tagen allmählich mit Zinkstaub versetzt. Die noch heiß filtrierte Flüssigkeit schied beim Erkalten feine Krystallnadeln ab. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol oder Eisessig zeigte das 2,2'-Dimethoxy-5,5'-dichlor-triphenylmethan den Schmp. 144—145°.

Leichter gelang die Darstellung des 2,2'-Dimethoxy-5,5'-dichlor-triphenylmethans nach der Methode von Kauffmann und Pannwitz.¹⁾ 2 g Carbinol wurden mit 20 ccm absolutem Alkohol übergossen und unter Erwärmen trockener Chlorwasserstoff eingeleitet. Die Lösung färbte sich intensiv rot und bald war das Carbinol vollständig gelöst. Die Reaktion wurde unterbrochen und die Salzsäure und ein Teil des Alkohols abdestilliert. Aus dem erhaltenen Rückstand schied sich das 2,2'-Dimethoxy-5,5'-dichlor-triphenylmethan in fast quantitativer Ausbeute ab. Es zeigte nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol und Eisessig ebenfalls den Schmp. 144—145°. Die Lösung des 2,2'-Dimethoxy-5,5'-dichlor-triphenylmethans in Eisessig-Schwefelsäure ist farblos.

4,84 mg gaben 10,79 mg CO₂ und 1,94 mg H₂O.

4,10 mg „ 10,185 mg CO₂ „ 1,85 mg H₂O.

0,1241 g „ 0,0945 g AgCl.

0,1262 g „ 0,0958 g AgCl.

Berechnet für C₂₁H₁₈O₂Cl₂:

C 87,6

H 4,9

Cl 19,0

Gefunden:

87,8 87,6 %

5,0 5,0 „

18,8 18,8 „

2,2',2''-Trimethoxy-5,5',5''-trichlor-triphenylcarbinol (Formel X)

Zu der aus 20 g 2-Brom-4-chloranisol und 2,2 g Magnesiumspänen in 50 ccm absolutem Äther erhaltenen Grignard-schen Lösung wurde unter guter Eiskühlung eine Lösung von 9 g 2-Methoxy-5-chlor-benzoesäuremethylester in 50 ccm absolutem Äther tropfenweise zugefügt. Zur vollständigen Umsetzung wurde die Reaktionsmasse noch 1—2 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt, dann unter guter Kühlung zunächst mit Eis zerlegt und schließlich mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Nach dem Behandeln mit Wasserdampf hinterblieb

¹⁾ Vgl. Anm. 4 S. 200.

Untersuchungen in der Triphenylmethanreihe 213

das Carbinol als Öl, das beim Erkalten und Anreiben mit etwas Alkohol erstarrte. Aus Essigester umkrystallisiert, zeigte das 2,2',2''-Trimethoxy-5,5',5''-trichlor-triphenylcarbinol den Schmp. 165°. Es löst sich in Eisessig-Schwefelsäure mit blauer Farbe und ist in Äther, Chloroform, Benzol, Toluol, Xylol, heißem Alkohol und Eisessig leicht löslich.

3,63 mg gaben 7,71 mg CO₂ und 1,465 mg H₂O.
 4,095 mg „ 8,715 mg CO₂ „ 1,655 mg H₂O.
 0,1242 g „ 0,1164 g AgCl.
 0,1175 g „ 0,1102 g AgCl.

Berechnet für C ₂₁ H ₁₅ O ₃ Cl ₃ :		Gefunden:	
C	58,2	57,95	58,0 %
H	4,2	4,5	4,5 „
Cl	23,5	23,2	23,2 „

2,2',2''-Trimethoxy-5,5',5''-trichlor-triphenylmethan (Formel X, für OH:H)

2 g 2,2',2''-Trimethoxy-5,5',5''-trichlor-triphenylcarbinol wurden in wenig Eisessig gelöst und im Verlaufe von mehreren Stunden mit wenig Zinkstaub am Rückflußkühler gekocht, bis sich eine Probe der Lösung auf Zusatz von konzentrierter Schwefelsäure nur noch schwach blaugrün färbte. Die noch heiß filtrierte Lösung schied beim Erkalten das 2,2',2''-Trimethoxy-5,5',5''-trichlor-triphenylmethan in feinen Krystallnadeln ab, die nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig den Schmp. 212° zeigen. Das 2,2',2''-Trimethoxy-5,5',5''-trichlor-triphenylmethan kann ebenfalls nach Kauffmann und Pannwitz¹⁾ hergestellt werden. Es löst sich leicht in Chloroform, Toluol, Xylol, Benzol, heißem Alkohol und Eisessig. Die Lösung des 2,2',2''-Trimethoxy-5,5',5''-trichlor-triphenylmethans in Eisessig-Schwefelsäure nimmt ganz schwach blaue Farbe an.

4,455 mg gaben 9,875 mg CO₂ und 1,80 mg H₂O.
 4,103 mg „ 9,08 mg CO₂ „ 1,655 mg H₂O.
 0,1208 g „ 0,1167 g AgCl.

Berechnet für C ₂₁ H ₁₅ O ₃ Cl ₃ :		Gefunden:	
C	60,8	60,5	60,4 %
H	4,4	4,5	4,5 „
Cl	24,3	24,0	24,0 %

¹⁾ Vgl. Anm. 4 S. 200.

Zur Frage nach der Existenz einer zweiten Oxalsäure

Von

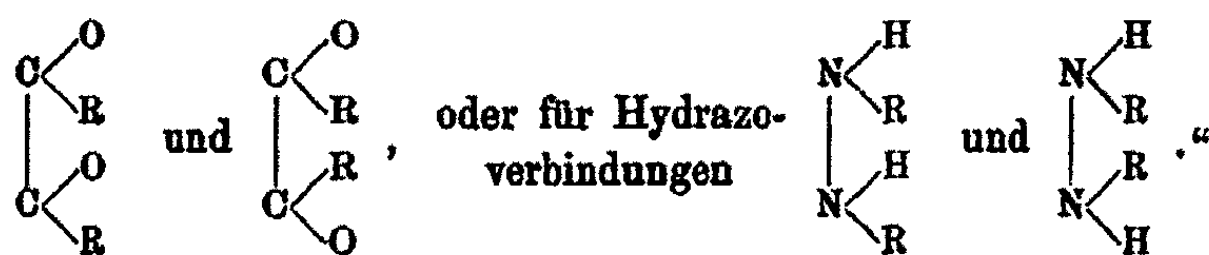
A. E. Tschitschibabin

(Eingegangen am 26. September 1928)

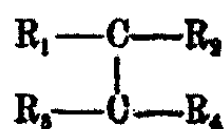
Die vor kurzer Zeit in „Berichten“¹⁾ erschienene sehr bemerkenswerte Arbeit von F. Oberhauer und W. Hensinger, „Über eine aktivierte Form der Oxalsäure“, veranlaßt mich, über die von mir im Laufe von mehr als 20 Jahren vielmal wiederholten Versuche zu berichten, welche zum Ziele hatten, das zweite Isomere der Oxalsäure (die Isooxalsäure) zu erhalten.

Die Beweggründe zu diesen Versuchen gaben mir die theoretischen Anschauungen, welche von mir in den Abhandlungen „Über die Valenz des Kohlenstoffatoms in sogenannten ungesättigten Verbindungen“ entwickelt wurden.²⁾ Ich bin damals zu folgendem Schlusse gekommen³⁾:

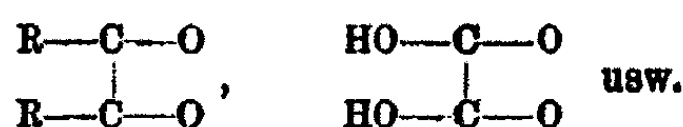
„Die hier entwickelten Vorstellungen verlangen, außer der eigentlichen Äthylenisomerie, die Existenz einer Isomerie, die der Isomerie von der Fumarsäure und der Maleinsäure analog ist, auch für andere Fälle von zwei untereinander verbundenen dreibindigen Atomen, wovon jedes sich noch mit zwei verschiedenen Radikalen in Verbindung befindet, wie z. B. für Diketone

¹⁾ Ber. 61, 521 (1928).²⁾ Dies. Journ. [2] 86, 381 (1912); Journ. russ. phys.-chem. Ges. 43, 1690 (1911).³⁾ Journ. russ. phys.-chem. Ges. 43, 1733 (1911).

In der Tat führt das Ableugnen von doppelten und dreifachen Bindungen zur Notwendigkeit der völligen Analogie in dieser Hinsicht zwischen den Verbindungen der Äthylenreihe und den Verbindungen von verschiedenen anderen Typen des dreibindigen Kohlenstoffs. Die allgemeine Formel für Äthylen-derivate ohne die Doppelbindung

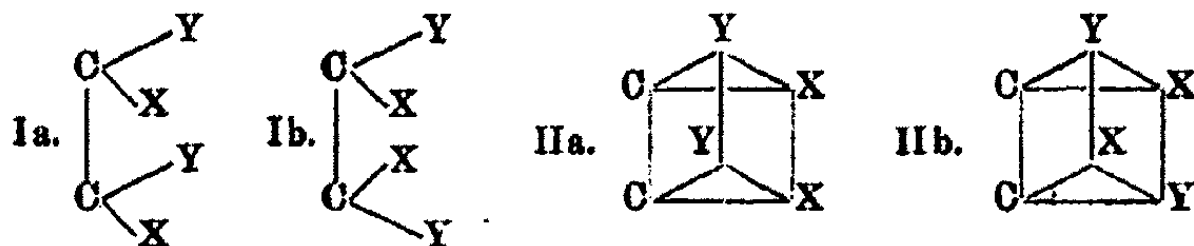


stellt auch den allgemeinen Ausdruck für solche Verbindungen dar, bei denen gewöhnlich einfache Bindung zwischen beiden Kohlenstoffatomen und doppelte Bindungen zwischen je einem Kohlenstoffatom und anderen mit ihnen verbundenen Radikalen angenommen werden, wie z. B.:



Wenn diese Formeln wirklich richtig sind, so muß man schließen, daß auch für die durch diese Formeln ausgedrückten Verbindungen die Äthylen-Isomerie (cis-trans-Isomerie) beobachtet werden kann.

Räumlich kann man sich solche Isomerie so vorstellen, daß entweder bei der Lagerung aller Atome in einer Ebene die freie Rotation um die zwei Kohlenstoffatome verbindende Achse aufgehoben ist, oder — was mir wahrscheinlicher zu sein scheint — daß bei der Annahme von freier Rotation die beiden Kohlenstoffsysteme in verschiedenen Ebenen im Raume verteilt sind (Formel Ia und Ib).



Unter einer gewissen Vereinfachung können die räumlichen Verhältnisse durch die Formeln mit dem trigonalen Prisma IIa und IIb ausgedrückt werden, wobei jedenfalls die Möglichkeit der freien Rotation der beiden Systeme um die gemeinsame, die beiden Kohlenstoffatome verbindende Achse beachtet werden soll.

Für die beiden isomeren Oxalsäuren dürfte eine besondere Ähnlichkeit mit dem Verhältnisse der Fumarsäure zur Maleinsäure erwartet werden.

Als ich mich in der Literatur umsah, um Andeutungen bezüglich der Existenz einer solchen Isomerie zu finden, traf ich auf eine Arbeit, die, wie es schien, meine Voraussetzungen über die Isomerie der Oxalsäure endgültig bestätigte. Das war die im Journ. der russ. phys.-chem. Ges. 34, 88 ff. im Jahre 1902 abgedruckte Arbeit von N. Z. Wassiljew „Die Einwirkung von Kupfernitrat auf das Benzol“.

Beim Erwärmen des Benzols mit Kupfernitrat in zugeschmolzenen Röhren auf $170-180^{\circ}$ erhielt Wassiljew, der damals unter Leitung meines inzwischen verstorbenen Lehrers M. J. Konowaloffs arbeitete, beträchtliche Ausbeuten an einem schwer löslichen Kupfersalz, aus dem er mit Schwefelwasserstoff eine in Wasser gut lösliche Säure ausschied, die in schönen prismatischen Tafeln krystallisierte. Wie es scheint, enthielt die Säure kein Krystallwasser, da hierüber in der zitierten Abhandlung nichts gesagt wird. Die Analyse der Säure gab Zahlen, die der Zusammensetzung der Oxalsäure entsprechen; doch konnte der Verfasser sich nicht entschließen, ihr diese Konstitution zuzuschreiben, wie er sagt, „weil keine isomere Oxalsäure existieren kann“. Deswegen schrieb er der von ihm erhaltenen Säure die allgemeine Formel $C_nO_{2n}H_{2n-2}$ zu.

Die Säure schmilzt nicht beim Erwärmen in einer offenen Capillare, sondern zersetzt sich zuerst allmählich und bei 185 bis 190° energisch. In einer zugeschmolzenen Capillare schmilzt die Säure bei $98-100^{\circ}$, doch zersetzt sie sich dabei teilweise und nach dem längeren Erwärmen bei $105-110^{\circ}$ konnte in der Capillare ein starker Druck und die reichliche Bildung von Kohlendioxyd nachgewiesen werden.

Das Kupfersalz und besonders das Silbersalz der Säure sind durch merkwürdig große Beständigkeit gegen starke Mineralsäuren ausgezeichnet. So bleibt das Silbersalz unverändert beim Erwärmen mit rauchender Salzsäure, sowie mit Salpetersäure vom spez. Gew. 1,5. Die Zusammensetzung des Silbersalzes entspricht ganz genau der des Silberoxalats. Was die Zusammensetzung des Kupfersalzes betrifft, so wurde nur

das rohe bei der Reaktion erhaltene und nur durch Erwärmen mit Salpetersäure vom spez. Gew. 1,2 gereinigte Salz analysiert. Die Analysenresultate solchen Salzes stimmten, wenn auch nicht ganz genau, mit der Zusammensetzung des Kupferoxalats, und zwar des wasserfreien, überein. Außerdem wurde noch das Ammoniumsalz dargestellt, welches bei 158—159° schmolz und über 180° sich stark zersetzte. Beim Versuch zur Darstellung des Äthylesters durch Erwärmen des Kupfersalzes mit salzsäurehaltigem Äthylalkohol im Einschmelzrohr bildete sich das gewöhnliche Äthyloxalat.

Die folgenden Worte des Verfassers sind sehr bemerkenswert:

„Die freie Säure ist ziemlich beständig wie im trockenen Zustande, so auch in Lösungen, bei gewöhnlicher Temperatur und sogar beim Erwärmen auf einem Wasserbade bei etwa 60—70°, wenn sie völlig rein ist. Wenn aber die Lösungen eine kleine Menge von Mineralsäuren und besonders von der Schwefelsäure enthalten, so zersetzt sie sich beim Erwärmen unter Bildung der Oxalsäure. Auch aus dem Kupfersalz bildet sich beim Zersetzen mit dem Schwefelwasserstoff oft die Oxalsäure; bisweilen gelang es mir nicht aufzuklären, auf welche Ursachen das zurückzuführen ist.“

Dementsprechend, wenn man nicht davon überzeugt ist, daß „keine isomere Oxalsäure existieren kann“, so bekommt man den bestimmten Eindruck, daß der Verfasser die isomere Oxalsäure in Händen hatte, die sich zur gewöhnlichen Oxalsäure wie die Maleinsäure zur Fumarsäure und überhaupt wie cis-Form zur trans-Form verhält.

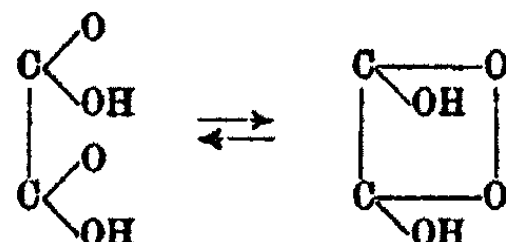
Ich habe aber beim vielmaligen Wiederholen der Wassiljewschen Versuche als Endresultat immer nur die gewöhnliche Oxalsäure erhalten; und zwar bildete sich bei der genauen Befolgung der Vorschriften von Wassiljew äußerst reine Oxalsäure, so daß sich auch in ihren letzten Mutterlaugen die Gegenwart keiner anderen Substanz, außer der Oxalsäure, nachweisen ließ.

Somit stand ich vor dem Dilemma: entweder sind die Beobachtungen von Wassiljew falsch, oder es sind für die Stabilität der Wassiljewschen Säure gewisse Bedingungen

erforderlich¹⁾, die er nicht angegeben hat, und die bei meinen Versuchen nicht eingehalten wurden. Wie erwähnt, sagt auch Wassiljew selbst, daß beim Zersetzen des Kupfersalzes mit Schwefelwasserstoff zuweilen sich gewöhnliche Oxalsäure bildete, und daß es ihm nicht gelang aufzuklären, worauf das beruhte. Die letzten Worte von Wassiljew, sowie die hohe Autorität seines Lehrers M. Konowaloff sind die Ursachen, daß ich mich dem zweiten Schluß zuneige, d. h. daß ich die von Wassiljew beschriebenen Resultate als richtig betrachte. Leider waren, als ich mich für diese Resultate interessierte, die beiden Forscher, N. Wassiljew und M. J. Konowaloff, nicht mehr am Leben, und auf meine Anfrage im Kiewschen Polytechnischen Institut habe ich die Antwort erhalten, daß die Wassiljewschen Präparate dort nicht aufbewahrt worden sind.

Später habe ich eine Reihe von Darstellungsversuchen der isomeren Oxalsäure durch Oxydation anderer cyclischer Verbindungen mit dreibindigen Kohlenstoffatomen, außer dem Benzol, wie z. B. durch Oxydation vom Benzochinon und vom Maleinsäureanhydrid gemacht, und außerdem wurden Versuche zur Umwandlung der gewöhnlichen Oxalsäure und ihrer Ester durch Belichten mit ultravioletten Strahlen ausgeführt. Die Versuche führten aber bisweilen nicht zu einem klaren Ergebnis. Bei einigen dieser Versuche habe ich zwar stark reduzierende Lösungen erhalten, was ich aber bei den Belichtungsversuchen durch die Bildung von labilen Reduktionsprodukten der Oxalsäure und ihrer Derivate erklärte.

Außerdem habe ich dabei auch die Möglichkeit der tautomeren Umlagerung der (wahrscheinlich cis-) Oxalsäure unter dem Einfluß von ultravioletten Strahlen in Erwägung gezogen, gemäß dem Schema:



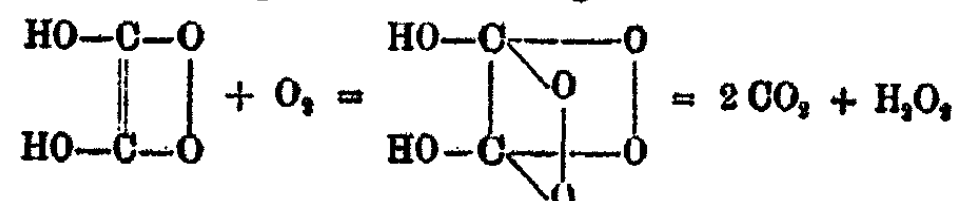
Diese Umlagerung, die der tautomeren Umlagerung von

¹⁾ Z. B. die Gegenwart von manchem Antikatalysator, welcher die Umlagerung der cis-Säure zur trans-Säure verhinderte.

Orthochinonen analog ist, kann auch durch die üblichen Formeln mit doppelten Bindungen ausgedrückt werden:

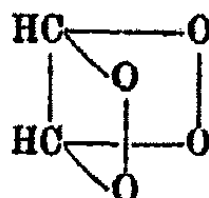


Die Oxydation der letzteren Substanz mit Luftsauerstoff kann durch die folgenden Gleichungen erklärt werden:



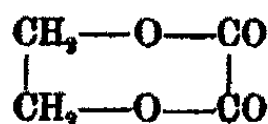
Die reduzierende Wirkung der Substanz läßt sich durch die Ungesättigtheit der Kohlenstoffatome sowie der Wasserstoffatome erklären.

Auch kann man sich noch eine zweite tautomere Form vorstellen, deren Bildung mir aber weniger wahrscheinlich scheint:



Außer der Arbeit von Wassiljew konnte ich Hindeutungen auf die Existenz von isomeren Oxalsäurederivaten noch bei einigen cyclischen Oxalsäureestern finden.

Bei der Einwirkung von saurem Oxalsäureäthylester auf Äthylenglykol gewannen Bischoff und Walden¹⁾ den Oxalsäureäthylenester vom Schmp. 143°. Später erhielt Bischoff²⁾



aus dem Diäthylester der Oxalsäure und Äthylenglykol einen zweiten Körper (vom Schmp. 171—172°) von derselben Zusammensetzung. Beim Wiederholen dieser Versuche waren aber O. A. Seide und ich nicht imstande, einheitliche Produkte abzuscheiden.

Im Jahre 1923 erhielt Tilitschejew³⁾ durch Erwärmen von Oxalsäuredimethylester mit Äthylenglykol einen Äthylenoxalester vom Schmp. 160—162°, der sich beim Destillieren

¹⁾ Ber. 27, 2989 (1894).

²⁾ Ber. 40, 2803 (1907).

³⁾ Ber. 56, 2218 (1923).

unter 5 mm Druck zu einem anderen Körper von derselben Zusammensetzung, der bei 142° schmolz, umlagerte. Es kann doch sein, daß auch die beiden Substanzen von Tilitschejew noch nicht völlig einheitlich waren.

Auch Trimethylenglykol gab bei Erwärmung mit Oxalsäuredimethylester zwei Formen vom cyclischen Ester: I vom Schmp. 82—84° und II (nach dem Destillieren unter 5 mm Druck) vom Schmp. 186—187°. ¹⁾ Die Existenz von zwei isomeren Formen konnte außerdem bei den cyclischen Estern anderer zweibasischer Säuren (Malonsäure, Bernsteinsäure) konstatiert werden.

Tilitschejew erwähnt dabei (doch ohne jegliche experimentelle Belege), daß die kryoskopische Bestimmung des Molekulargewichts in Essigsäure zugunsten des doppelten Molekulargewichts der beiden Modifikationen des Bernsteinsäureäthylesters spricht. Aber auch wenn diese Resultate sich bestätigen sollten, so dürfte es sich doch nur um Assoziationserscheinungen handeln, und die Isomerie bleibt noch völlig rätselhaft.

Es scheint mir, daß die Isomerie der Oxalsäure und ihrer Derivate nur durch die zwei oben entwickelten Vorstellungen erklärt werden kann. Ob hier sterische Isomerie oder Tautomerie vorliegt, können nur neue Experimente entscheiden.

¹⁾ Journ. russ. phys.-chem. Ges. 58, 447 (1926).

Über eine Methode zur technischen Gewinnung des Scopolamins

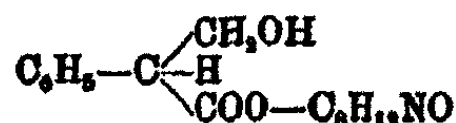
Von

F. Chemnitz

25 B 611

(Eingegangen am 5. Oktober 1928)

Das Scopolamin, $C_{17}H_{21}NO_4 + H_2O$, wirkt äußerlich ebenso stark mydriatisch wie Atropin, innerlich angewendet als sehr energisches Hypnotikum und hat daher therapeutisch immerhin eine solche Bedeutung, daß es in der letzten Ausgabe des Deutschen Arzneibuches auch wieder Berücksichtigung fand. Seine Konstitution ist noch nicht gänzlich klargestellt. Mit Sicherheit läßt es sich als ein Ester der Tropasäure (α -Phenylhydracrylsäure) und des Scopolins mit der Formulierung



identifizieren, doch liegt die Struktur des Scopolins wegen der Stellung des Sauerstoffatoms in seinem kombinierten Pyrrolidin-Piperidinring nicht einwandfrei fest. Es findet sich in verschiedenen Arten der an Alkaloiden reichen Solanaceen, und zwar in *Atropa Belladonna*, *Duboisia myoporoides*, *Datura Metel*, *Hyoscyamus niger*, *Scopolia japonica*, *Scopolia carniolica* und *Scopolia atropoides*. Abgesehen von seiner Gewinnung aus den bei der Atropin- oder Hyoscyamindarstellung anfallenden Endlangen, die über das Hydrobromid hinweg oder durch fraktionierte Fällung als Golddoppelsalz möglich aber weniger wirtschaftlich ist, bilden hauptsächlich die Wurzeln der verschiedenen Scopoliegewächse das Ausgangsmaterial zur technischen Isolierung des Alkaloids. Da diese infolge ihrer verschiedenartigen Herkunft einen recht wechselnden Gehalt an Scopolamin aufweisen, aber auch mit ähnlich aussehenden Wurzeln leicht verfälscht werden können, so ist eine quantitative Untersuchung vor Verarbeitung der Droge unerlässlich. Sie wird nach folgender Methode durchgeführt:

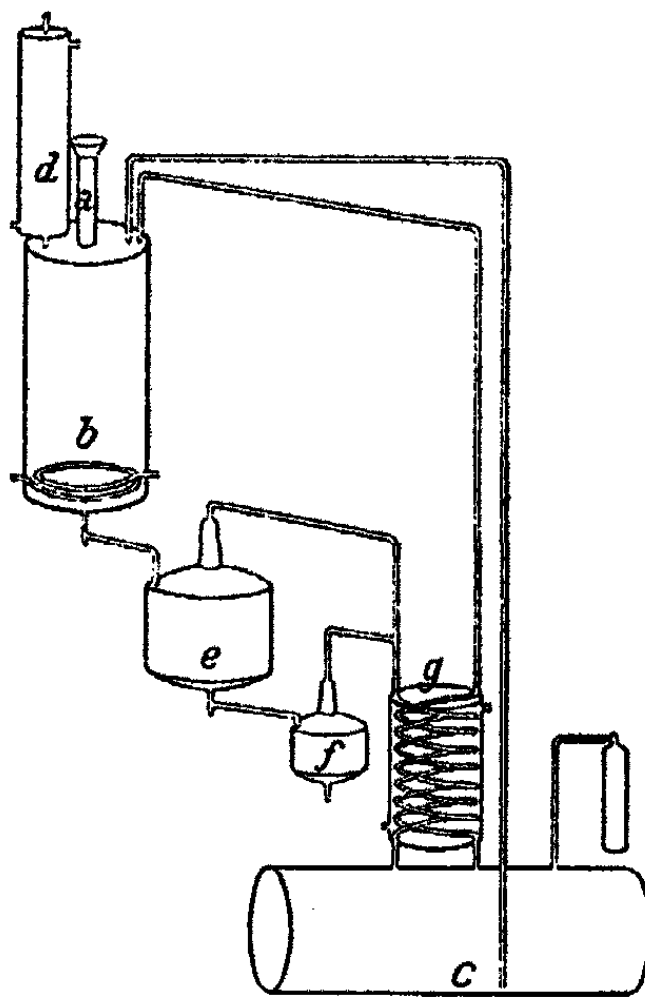
10 kg eines gut vermischten Durchschnittsmusters werden

in einer Schlagkreuzmühle zerkleinert und davon 100 g mit 50—60 g einer 10 proz. Pottaschelösung durchfeuchtet. Unter zeitweiligem Umrühren läßt man das Gemisch eine Stunde lang stehen und zieht es in einem Soxhletschen Extraktionsapparat innerhalb 3 Stunden mit Äther aus. Ist auf diese Weise das Drogenmehl erschöpft, so destilliert man den Äther bis auf 200 ccm ab, schüttelt den Rückstand in einem Scheidetrichter dreimal nacheinander mit 25, 10 und 5 ccm einer 5 prozent. Essigsäure aus und übersättigt diese quantitativ gesammelten saueren Flüssigkeiten mit Natriumbicarbonat. Durch fünfmaliges Ausäthern des nunmehr alkalischen Gemisches und durch Abdunsten der vereinigten ätherischen Lösungen in einer gewogenen Porzellanschale erhält man das Scopolamin als sirupösen Rückstand, der 0,15—0,2% betragen soll. Die wäßrige, vom Scopolamin befreite Lösung wird dann mit kalt gesättigter Pottaschelösung versetzt, wiederum fünfmal mit Äther ausgeschüttelt und durch Wägung in gleicher Weise deren Gehalt an Hyoscyamin bestimmt, der annähernd 0,8% ergibt.

Zeigt die Analyse ein zufriedenstellendes Resultat, so kann man die Droge in Arbeit nehmen. Die Zerkleinerung geschieht, wie oben erwähnt, in einer Schlagkreuzmühle in Mengen von 500 kg, dann wird das Mehl in einem Holzkasten unter dauerndem Umschaukeln mit 60—70% seines Gewichts einer 10 prozent. Sodalösung durchfeuchtet, 2 Stunden lang zum Austrocknen auf Sacktuch- oder Papierunterlagen ausgebreitet und durch ein Einfüllrohr (a) in einen Extraktionszylinder von 3 cbm Inhalt (b), dessen Boden mit einer Strohunterlage bedeckt ist, gebracht. Mittels komprimierten Stickstoffs wird dann die erforderliche Menge Äther aus einem außerhalb des Fabrikationsgebäudes in die Erde eingelassenen Tank (c) hochgedrückt, das Drogenmehl damit überschichtet und mit Hilfe einer eingebauten Heizschlange langsam erwärmt, daß der Äther zum leichten Sieden gelangt und in einem gut arbeitenden Rückflußkühler (d) wieder kondensiert wird. Nach Verlauf von 2 Stunden wird der erste Auszug nach einer tiefer gelegenen, etwa 1 cbm fassenden Destillationsblase (e) abgelassen, ein Teil des Äthers durch einen Kühler (g) nach dem Behälter (c) zurückdestilliert und frisches Extraktionsmittel über die Droge geleitet. Beim 5. oder 6. Auszuge wird diese erschöpft sein,

was man dadurch kontrolliert, daß man 250 ccm ätherische Lösung über 10 ccm einer einprozent. Essigsäure abdestilliert, den Rückstand filtriert, mit Ammoniak abstumpft und mit Kaliumcarbonatlösung versetzt. Bleibt eine Fällung aus, so ist die Extraktion beendet, und man destilliert den in der Droge zurückgehaltenen Äther durch den Kühler (g) nach dem Tank (c) ab.

Die vereinigten ätherischen Auszüge werden in der Blase (e) bis auf ungefähr 80 Liter eingeeengt, am Boden befindliche wäßrige Anteile abgezogen, zweimal ausgeäthert, diese Auszüge mit der übrigen Lauge wieder vereinigt und in einer kleineren Blase von nur etwa 100 Liter Inhalt (f) vollständig vom Äther befreit. Um Verunreinigungen durch Rostbildung von vornherein auszuschalten, müssen sämtliche Teile der Extraktionsapparatur aus Kupfer angefertigt sein. Den in der Blase zurückgebliebenen öligen Rückstand nimmt man mit 5 prozent. Essigsäure bis zur schwach saueren Reaktion auf, filtriert, schüttelt dreimal mit Äther aus und übersättigt die wäßrige Lösung mit Natriumcarbonat. Durch 5—6 maliges Ausäthern derselben, Trocknen und Abdestillieren der ätherischen Lösung erhält man das Scopolamin als einen gelblichen Sirup, der direkt auf das Hydrobromid verarbeitet wird, weil die freie Base sonst außerordentlich schwer zur Krystallisation zu bringen ist.



Scopolaminhydrobromid, $C_{17}H_{21}NO_4HBr + 3H_2O$

Nachdem man die Rohbase in der gleichen Gewichtsmenge absoluten Alkohols gelöst hat, stellt man die erforderliche Menge 50 proz. alkoholischer Bromwasserstoffsäure her, indem

224 F. Chemnitius: Techn. Gewinn. des Scopolamins

man Bromwasserstoff aus rotem Phosphor und Brom nach der bekannten Methode entwickelt und in Alkohol einleitet, und setzt diese bis zur schwach saueren Reaktion zu der Scopolaminlösung. Dann fügt man reines Aceton bis zur beginnenden Trübung zu, bringt diese aber durch Zugabe von etwas absolutem Alkohol wieder zum Verschwinden, und impft mit einigen Körnchen des krystallisierten Salzes, worauf die Krystallisation beginnt. Nach dreitägigem Stehen im Eisschrank ist diese beendet, die Krystalle werden durch Absaugen von der Mutterlauge getrennt, mit Aceton gewaschen und mit 80% ihres Gewichtes an destilliertem Wasser gelöst. Zur Entfärbung fügt man etwas Tierkohle zu und filtriert in flache Schalen, in denen das reine Salz nach Impfung mit einem Krystall im Eisschrank innerhalb 2 Tagen auskrystallisiert. Die aus den Mutterlaugen abgeschiedenen Krystalle werden abgesaugt und auf Tontellern bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet. Der Schmelzpunkt des bei 100° entwässerten Salzes beträgt 180°.

Die wäßrigen Mutterlaugen können nochmals zur Krystallisation gebracht werden, während aus den alkoholischen Endlaugen nach Verdünnung derselben mit Wasser die Base mittels Natriumbicarbonat gefällt und erneut umgesetzt wird. Die Ausbeute an Hydrobromid beträgt, bezogen auf die verwendete Droge, durchschnittlich 0,17%.

Das Hydrobromid bildet das Ausgangsmaterial zur Herstellung der reinen Base und deren Salze.

Scopolaminbase

Gereinigtes Hydrobromid wird in der fünffachen Menge kalten destillierten Wassers gelöst, daraus die Base mit einer kalt gesättigten Lösung von Natriumbicarbonat abgeschieden und mit Chloroform aufgenommen. Nach Abdunsten des letzteren hinterbleibt das Scopolamin als eine dickflüssige Masse, die mit möglichst wenig Äther gelöst und durch Verdunstung desselben nach vorheriger Impfung in krystallisierter Form erhalten werden kann. Schmp. 59°.

Das Sulfat, Hydrochlorid und Hydrojodid werden durch Neutralisation der so gewonnenen Base mit den entsprechenden Säuren in 50 prozent. alkoholischer Lösung, Zusatz von Äther bis zur beginnenden Trübung, Impfung und langsamer Krystallisation der Laugen im Eisschrank dargestellt.

**Mitteilung aus dem Chemischen Technikum
in Odessa****Über das Gesetz der Periodizität¹⁾**

Von

P. Petrenko-Kritschenko

Mit 2 Figuren

(Eingegangen am 1. Oktober 1928)

Das periodische Gesetz von D. J. Mendelejeff stellt keine ununterbrochene, sondern eine periodische Abhängigkeit der Eigenschaften der Elemente von ihren Atomgewichten fest. Alle anderen Erscheinungen der Massenwirkung, z. B. astronomische Erscheinungen, sind als ununterbrochene Funktionen ausgedrückt; das periodische Gesetz bildet in dieser Hinsicht eine große Originalität.

Ich fragte mich, ob nicht vielleicht ein Auftreten dieses originellen Gesetzes, dem die Verhältnisse der verschiedenen Elemente unterworfen sind, bei Verbindungen ein und desselben Elements beobachtet werden könnte?

In älteren Arbeiten kann man einige Hinweise auf die Oszillation der physikalischen Eigenschaften in verschiedenen Reihen organischer Verbindungen finden. Diese Arbeiten beginnen mit den Untersuchungen von A. Baeyer über die Schmelzpunkte organischer Säuren und sind in den Abhandlungen von Pauly²⁾ und B. Nekrassoff³⁾ systematisch gesammelt. Diese periodischen Verhältnisse lassen sich aber aller Wahrscheinlichkeit nach durch den räumlichen Charakter der Kohlenstoffkette erklären — durch ihre Zickzackform und nicht durch ein besonderes Zusammenwirken der Atome und

¹⁾ Frühere Mitteilungen: Dies. Journ. [2] 111, 23 (1925); Ber. 59, 2131 (1926); 60, 1324 (1927); 61, 845 (1928).

²⁾ Z. anorg. u. allg. Chem. 119, 271 (1921).

³⁾ Journ. russ. phys.-chem. Ges. 60, 19 (1928).

Gruppen. In der Literatur kann man noch einige nicht systematische Hinweise auf periodische Beziehungen auf dem Gebiete der organischen Verbindungen auffinden.

Besonders interessant ist die Frage nach der gegenseitigen Beeinflussung der Atome bei Anhäufung, da deren Untersuchung die Möglichkeit bietet, jene Erscheinungen in größerem Maßstabe zu studieren, die bei gewöhnlichen Beobachtungen einfacherer Substanzen nicht so ins Auge fallen.

Die Frage nach dem Einfluß der Anhäufung an nahegelegenen Stellen des Moleküls wurde von den Chemikern wiederholt bearbeitet. Bei Van't Hoff findet man eine vergleichende Zusammenstellung von Bildungswärmen der Polyhalogenverbindungen des Methans.¹⁾ D. K. Dobrosserdoff studierte die Dielektrizitätskonstanten der Halogenverbindungen des Methans.²⁾ Der Einfluß der Anhäufung wird in dem Buche von H. Kauffmann, „Die Beziehungen zwischen physikalischen Eigenschaften und chemischer Konstitution“ vielfach berührt.³⁾ Diese Forschungen führten jedoch nicht zu allgemeinen Schlüssen, und in allen diesen Arbeiten wurden die Eigenschaften des ganzen Moleküls verschiedener Verbindungen, und nicht diejenigen der einzelnen sich anhäufenden Teile, studiert. Eine Antwort auf die letztere Frage gibt die Abhandlung von K. Fajans⁴⁾, in welcher behauptet wird, daß die Atomrefraktion des Chlors in allen Halogenderivaten des Methans die gleiche ist. Diese Folgerung ist aber auf Grund indirekter hypothetischer Berechnungen festgestellt und ruft deshalb manche Zweifel hervor.

Der direkte Weg zur Bestimmung des Charakters einzelner Atome und Gruppen im Molekül ist der chemische — das Studium der Geschwindigkeit entsprechender Reaktionen. Chemische Reaktionen haben einen lokalisierten Charakter, gehen allmählich vor sich und erlauben infolgedessen, den Charakter der einzelnen Bestandteile zu bestimmen.

Schon seit längerer Zeit interessierten mich die Wechselwirkungen verschiedener Gruppen bei Anhäufung, und etwa vor 6 Jahren kam ich auf Grund des Vergleiches bekannter

¹⁾ Vorlesungen über theor. u. phys. Chemie III, 45 (1900).

²⁾ Journ. russ. phys.-chem. Ges. 43, 474 (1911).

³⁾ Stuttgart 1920.

⁴⁾ K. Fajans u. C. Knorr, Ber. 59, 249 (1926).

Tatsachen zu folgendem Satz: bei Anhäufung und Annäherung bestimmter Atome und Gruppen tritt im Molekül eine Veränderung ihrer Wechselwirkung ein; diese Veränderung kann durch Sinken der Aktivität, und bei noch größerer Anhäufung in einem neuen Auftreten der Aktivität Ausdruck finden; ja es kann sogar ein Übergang des chemischen Charakters in einen entgegengesetzten stattfinden. Solch ein Umschlag der Eigenschaften wiederholt sich manchmal und ist als Auftreten des periodischen Gesetzes zu betrachten. Einzelne Knicke betrachte ich als Teile einer unbeeendeten periodischen Kurve.

Zur experimentellen Begründung dieses Satzes habe ich mich, unter Mitwirkung von W. Butmy-de-Katzman, A. Gandelman, M. D'jakowa, V. Opozky, E. Putjata, A. Rawikowitsch und D. und B. Talmud, dem Studium der Aktivität organischer Halogenverbindungen zugewandt; durch Untersuchung der Reaktionsgeschwindigkeiten versuche ich nun die Frage wegen der Charakterveränderung der Halogenatome bei Anhäufung im Molekül aufzuklären.

Nach dem Vorgang von N. Menschutkin und anderen Forschern benutzte ich die chemische Kinetik zur Lösung dieser Fragen der chemischen Verwandtschaft. Physiko-Chemiker wie Nernst¹⁾ und andere halten es allerdings nicht für möglich, die Affinitätsverhältnisse aus den Reaktionsgeschwindigkeiten zu bestimmen, da die Geschwindigkeiten nicht konstant sind und von vielen Zufälligkeiten abhängen. Diesen Vorwurf gegen die Arbeiten N. Menschutkins kann man auch in dem berühmten Buche Van't Hoff's, „*Études de dynamik chimique*“, S. 3, finden.

Den gleichen Einwurf kann man gegen meine Arbeit mit noch größerer Berechtigung machen; denn hier sind außer den gewöhnlichen Zufälligkeiten des Temperatureinflusses, der Konzentration und der katalytischen Faktoren, auch chemische Komplikationen vorhanden — hier können nicht nur mannigfaltige Substitutionsreaktionen verschiedener Kompliziertheit, sondern auch Abspaltungsreaktionen eintreten.

Ohne die allgemeine Frage nach der Bedeutung der chemischen Kinetik, die von den Physiko-Chemikern wohl kaum

¹⁾ Theoretische Chemie 1926, 790.

richtig eingeschätzt wird, zu berühren, möchte ich bezüglich meiner Untersuchung folgendes bemerken. Ich bemühe mich, zufällige Faktoren auszuschalten, und finde manche chemischen Konstanten, indem ich nicht die absoluten Geschwindigkeiten, sondern für bestimmte Reihen die Differenzen, d. h. die Kurven studiere. Außerdem wurde nicht irgendeine bestimmte Reaktion herangezogen, sondern eine größere Anzahl davon, und es wurden hauptsächlich solche Ergebnisse in Betracht gezogen, welche sich gleichförmig auf vielen Kurven wiederholten.

Schon zu Beginn der Untersuchungen wurde die Gewißheit, daß unsere Geschwindigkeitsmessungen wirklich ein Maß der relativen Affinität bilden, dadurch unterstützt, daß der Charakter der Kurven, auch bei bedeutenden Temperatur- und Konzentrationsschwankungen, keine sichtbaren Veränderungen aufweist; ebensowenig hatte die Veränderung des Reaktionsmittels einen merkbaren Einfluß.¹⁾ Die Kurvenabschnitte und ihre Unabhängigkeit von den veränderten Bedingungen kann man schon durch einen Versuch im Reagenzglas demonstrieren. Ein Beispiel dafür ist der Abfall der Aktivität von CHCl_3 zu CCl_4 : gleiche Mengen dieser Substanzen werden in Reagenzgläser gegossen und alkoholisches KOH hinzugefügt. Beim Erhitzen bildet sich im ersten Falle, der bedeutenden Konzentrationsschwankungen ungeachtet, ein reichlicher Niederschlag von KCl, während er im zweiten Falle beinahe vollständig fehlt.

Späterhin stellte sich folgendes heraus: der Charakter mancher Kurven verändert sich nicht, ob wir Halogenverbindungen des Methans oder Äthans untersuchen, er verändert sich auch nicht, wenn man in ein Methanmolekül COOH und C_6H_6 einführt. Besonders bezeichnend ist das erste Verhältnis: die Gleichheit der Kurven für Reaktionen mit verschiedenen Reagenzien der entsprechenden Halogenverbindungen des Methans und Äthans. Bei den Äthanverbindungen sind außer der

¹⁾ In den Arbeiten von N. Menschutkin kann man ebenfalls einen Hinweis auf den geringen Einfluß dieser Faktoren auf die Regelmäßigkeit der Ätherifikation finden. Auch auf diesem Gebiet ergeben nicht einzelne Geschwindigkeiten, sondern deren Verhältnisse — Regelmäßigkeiten der Kurven, welche die Aktivität und Zusammensetzung miteinander verbinden — eine richtige Charakteristik der Substanzen; das heißt, sie sind chemische Konstanten.

Substitution auch Abspaltungsreaktionen möglich; für Methanverbindungen ist letzteres unmöglich, und dessen ungeachtet ist der Charakter der Kurve in diesem und jenem Falle der gleiche.

Diese Reihe von Tatsachen, und ebenso das von uns festgestellte Fallen der Geschwindigkeitskonstanten, führen uns zu solch einer Folgerung: das wichtigste Moment, welches den Charakter der Kurven bestimmt, ist die Sprengung der Bindungen zwischen dem Kohlenstoffatom und dem ersten Halogenatom. Der damit verbundene Prozeß der Abspaltung der übrigen Halogenatome, die verschiedenen Reaktionen der Substitution und Abspaltung spielen eine untergeordnete Rolle, und rufen durch ihr Eintreten nur eine gewisse Undeutlichkeit der Kurven hervor.

Dieser Satz wird glänzend bestätigt durch die bemerkenswerte Tatsache, daß die Aktivitätskurven der Polyhalogenverbindungen des Methans mit Alkalien und Alkoholat die gleichen sind, wie die bei Reaktionen mit metallischem Silber.

Ich gebe nunmehr eine kurze Übersicht der gewonnenen Resultate.

1. Halogenverbindungen

Erste Reagenziengruppe: KOH , $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{OH}$, $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{OH}$, $\text{Ba}(\text{OH})_2$, TlOH , NaOC_2H_5 und Ag

Fast für alle Halogenverbindungen des Methans, für seine Chlorbrom- und Nitrobromverbindungen, für Mono- und Di-halogenverbindungen des Äthans, für Chlorverbindungen des Toluols und für Chlor- und Bromessigsäuren wird die Halogenaktivität der Anhäufung gemäß durch die Kurve Nr. 1, Fig. 1 ausgedrückt.

Cl und Br , Br und die NO_2 -Gruppe wirken als Verwandte nach ein und derselben Regel des Einflusses der Anhäufung auf die Aktivität, und die Aktivität wird durch die Summe aller Substituenden bestimmt.

So tritt beim Übergang von $\text{CH}_3\text{X} \rightarrow \text{CH}_2\text{X}_2$ ein Fallen der Aktivität ein, das gleiche wird für $\text{CH}_3\text{Cl} \rightarrow \text{CH}_2\overset{\text{Cl}}{\text{Br}}$ und

$\text{CH}_3\text{Br} \rightarrow \text{CH}_3\text{NO}_2^{\text{Br}}$ beobachtet; in letzteren Fällen ist das Absinken der Aktivität gering.¹⁾

Bei Chlorverbindungen und Nitrobromverbindungen nimmt die Kurve Nr. 1 einen ausgesprochen periodischen Charakter an.

Das Carboxyl und das Phenyl üben einen allgemeinen Einfluß auf die Aktivität aus, ohne den Charakter des Einflusses der Anhäufung von Halogenatomen zu verändern. Das geht unabhängig vor sich nach der Regel, die durch die Kurve Nr. 1 ausgedrückt wird.

Das Silber schließt sich bezüglich der Einwirkung auf die Halogenderivate des Methans der ersten Reagenziengruppe an und reagiert ebenfalls nach der Kurve Nr. 1.

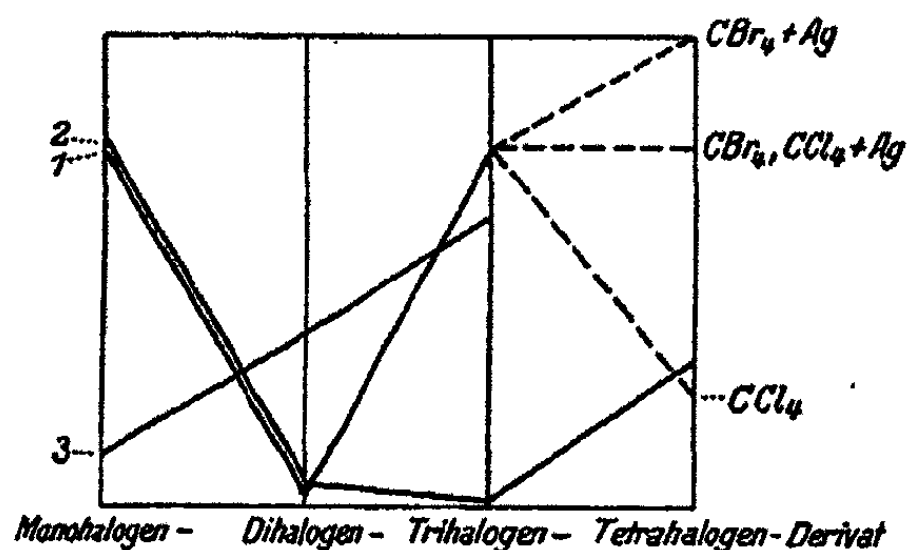


Fig. 1.

Zur Charakteristik dieser Kurve muß man bemerken, daß für mono-, di- und trisubstituierte Halogenderivate und die ihnen nahestehenden Verbindungen die Kurventeile einen konstanten Charakter besitzen; die Veränderung der Aktivität beim Übergang von Tri- zu Tetrahalogenverbindungen ist weniger konstant, aber einige seiner Varianten verleihen der ganzen Kurve einen periodischen Charakter.

Die zweite Reagenziengruppe: Ammoniak, Piperidin, Wasser, Alkohol, AgNO_3 , CH_3COOK und KCNS

Diese Gruppe trägt keinen so unveränderlichen Charakter, wie die erste. Die Reaktionen der Chlor-, Brom- und teil-

¹⁾ Wenn NO_2 den Halogenen nicht gleichgestellt wird, so werden die Nitrobromverbindungen durch die Kurve Nr. 3 charakterisiert.

weise der Jodderivate des Methans und gleichfalls die Reaktionen von Halogenessigsäuren mit Piperidin folgen der Kurve Nr. 2, Fig. 1. Diese Kurve stimmt für Mono- und Dihalogenverbindungen mit der Kurve Nr. 1 überein; hieraus folgt die allgemeine, eine bedeutende Anzahl von Verbindungen umfassende Regel $CX > CX_2$. Diese Regel fanden wir an beinahe 80 Kombinationen bestätigt.

Die folgende Veränderung der Verhältnisse, die für die erste Gruppe festgestellt wurde, ist für die Reaktionen der zweiten Gruppe charakteristisch; die Veränderung betrifft die trisubstituierten Halogenverbindungen: das Aktivitätsmaximum der Kurve Nr. 1 wechselt mit dem Minimum der Kurve Nr. 2 ab. Bei Reaktionen mit anderen Reagenzien kann sich der Charakter der Aktivitätskurve verändern, es kann die Kurve Nr. 1 erscheinen und schließlich die neue Kurve Nr. 8.

Diese Kurve charakterisiert hauptsächlich Reaktionen zwischen $AgNO_3$ sowie Ag mit den Halogenverbindungen des Toluols, der Essigsäure und anderen Derivaten des Methans, mit verschiedenen Substituenten. Die Umkehrung gegenüber der Kurve Nr. 1 zeigt sich bei dem Übergang zu den Dihalogenverbindungen. Die allgemeine Regel, $CX > CX_2$, wird gestört; es wird im Gegenteil $CX < CX_2$ beobachtet. Der Charakteristik dieser Kurve soll die nächste Arbeit gewidmet sein.

Das wären die Tatsachen, die in unserem Laboratorium zur Charakteristik der Polyhalogenverbindungen festgestellt worden sind. Unsere Untersuchungen unterscheiden sich von den früheren Arbeiten über Kinetik, bei denen Gleichförmigkeit festgestellt wurde, insofern als sie die Mannigfaltigkeit der Verhältnisse erweisen. Diese Mannigfaltigkeit folgt dem Gesetz der Periodizität oder der spezielleren Regel der Brechungen des Kurvenverlaufes.

2. Sauerstoffverbindungen

Besonders interessant sind die Tatsachen, die beim Studium der Acetale und Orthoäther festgestellt worden sind. In Übereinstimmung mit der Arbeit Skrabals¹⁾ haben wir, diese

¹⁾ Monatsh. f. Chem. 47, 47 (1926).

Ätherarten mit Essigsäure zersetzend, folgende Aktivitätsverhältnisse festgestellt:



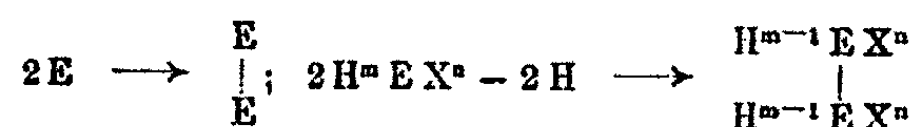
Während bei den von uns untersuchten Halogenverbindungen der Umschlag der Verhältnisse schon bei Anhäufung von zwei Halogenatomen beobachtet wurde, wird das Sinken der Aktivität bei dieser Reihe von Sauerstoffverbindungen erst bei Einführung von vier Äthoxylgruppen beobachtet.

Die Notwendigkeit, eine größere Menge von Sauerstoffatomen anzuhäufen, damit ein Fallen der Aktivität eintritt, entspricht auch dem periodischen System der Elemente. Betrachten wir einmal die Anhäufung von Sauerstoffatomen bei verschiedenen polyvalenten Elementen, also die Eigenschaften der Oxyde R_2O , $\text{RO} \dots \text{R}_2\text{O}_7$.

In Übereinstimmung mit den gebräuchlichen elektrochemischen Anschauungen beobachtet man dann einen ununterbrochenen Übergang von alkalischen zu sauren Verbindungen. Jedoch schwinden bei maximaler Anhäufung von Sauerstoffatomen, also bei RO_4 , die sauren Eigenschaften und die Fähigkeit zu hydratisieren bleibt fast gänzlich aus.

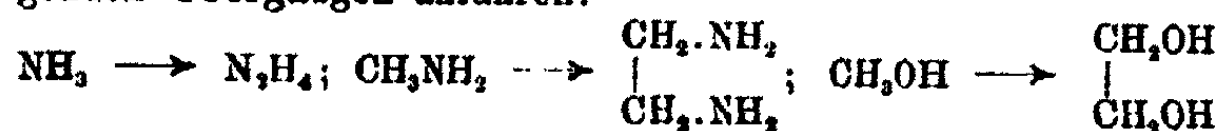
3. Das Verdoppeln der Funktionen

Unter den vielen Erscheinungen, die die Anhäufung hervorruft, ist die Verdoppelung der Funktionen besonders interessant:



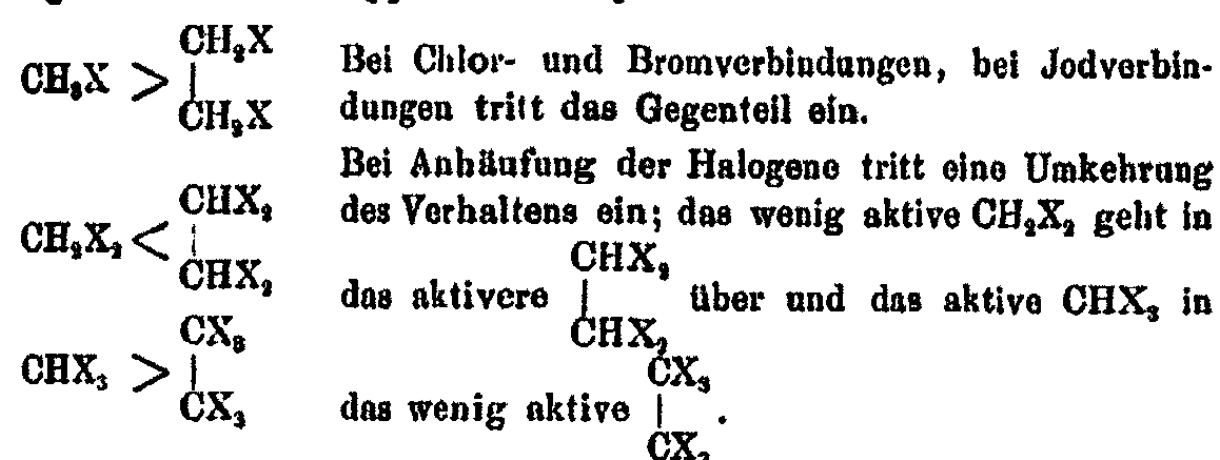
Den allgemein angenommenen Anschauungen nach müßte man auf diesem Gebiet eine Verstärkung des Einflusses, der die einfacheren Moleküle charakterisiert, erwarten; in Wirklichkeit wird oft das Gegenteil beobachtet.

Als Beispiel werde ich das Fallen der Aktivität bei folgenden Übergängen anführen:



Unsere ausgleichende Untersuchung der Halogen-Äthanverbindungen mit denen des Methans ergab folgendes. Ich

nehme das Verhalten zu KOH als zu dem Reagenz der wichtigsten ersten Gruppe als Beispiel.



Zu den Verbindungen mit verdoppelten Funktionen kann man das aus den glänzenden Arbeiten Thieles bekannte System der konjugierten Doppelbindungen rechnen. Bei diesen Verbindungen, ebenso wie bei den zweiwertigen Aminen, Alkoholen und einigen Derivaten des Äthans, treffen wir auf ein Abfallen der gewöhnlichen Aktivität. Hier zeigt sich die Inaktivierung bei dem den Doppelbindungen am nächsten gelegenen Teil des Moleküls, bei der Mitte $\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}$. So läßt sich die Regel von Thiele über die Addition an den Stellen 1, 4 erklären. Das ist als Auftreten ein und derselben Gesetzmäßigkeit, welche die Verbindungen mit verdoppelten Funktionen charakterisiert, zu betrachten. Um die Eigenschaften der konjugierten Systeme zu erklären, hat Thiele die Hypothese der Partialvalenzen aufgestellt. Bei anderen Reihen kann man diese Vorstellung nicht anwenden und ihre wissenschaftliche Bedeutung ist augenscheinlich begrenzt.

4. Ungesättigte cyclische Verbindungen

a) Optische Eigenschaften

Wir wollen nunmehr die Wechselwirkung der Doppelbindungen in verschiedenen ungesättigten Verbindungen betrachten.

Der Übergang vom isolierten System $-\text{C}=\text{C}-\text{C}-\text{C}=\text{C}$ zum konjugierten $-\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}-$ ist zweifellos mit einem Anwachsen des gegenseitigen Einflusses der Doppelbindungen verbunden. Ebenso unterliegt die Verstärkung der Wechselwirkung der Doppelbindungen beim Übergang zu dem System

$-\text{C}=\text{C}=\text{C}$, das von Brühl als kumuliertes bezeichnet wird, keinem Zweifel.

Der Übergang zum Benzol bedeutet eine ebensolche Verstärkung der Wechselwirkung dieser Bindungen, da die cyclische Bindung die Doppelbindungen in größere Nähe bringt, indem sie diese in cis-Lage stellt. Die Addition einer neuen Doppelbindung zum aromatischen Ring in α -Stellung ergibt eine neue Konjugation und verwandelt die „neutrale Konjugation“ in eine „aktive“.

Bei den heterocyclischen Verbindungen Furan, Thiophen und Pyrrol muß man, dank den Molekülgrößen und Winkelverhältnissen, einen noch größeren Einfluß der Doppelbindungen erwarten.

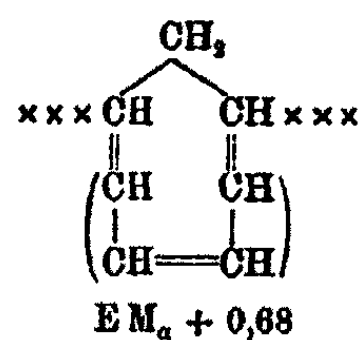
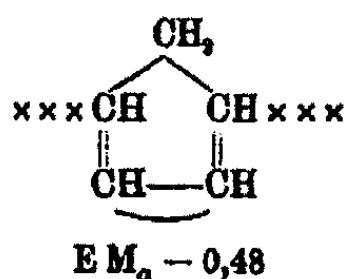
Im Naphthalin endlich befindet sich die mittlere Doppelbindung in Konjugation mit den Doppelbindungen beider Molekülhälften nach der Formel von Erlenmeyer; hier erreicht der gegenseitige Einfluß der Doppelbindungen ihre maximale Größe.

Somit haben wir eine Reihe von Verbindungen vor uns, in deren Molekül die Wechselwirkung der Doppelbindungen fortwährend wächst. Wenn wir nun die Größen der entsprechenden optischen Eigenschaften dieser Verbindungen betrachten, so erhalten wir, indem wir sie zusammenstellen, eine periodische Kurve (Fig. 2).

An Hand einiger Beispiele sei mir gestattet, auf manche Vorzüge der von mir benutzten Regel hinzuweisen.

Die Übereinstimmung der optischen Eigenschaften eines kumulierten Systems und des Benzols zeigt die Richtigkeit des Grundgedankens an, die optischen Eigenschaften durch Intensität der Wechselwirkung der Doppelbindungen zu erklären.

Vergleichen wir Cyclopentadien und Tropiliden:



Nach der Theorie der Partialvalenzen von Thiele, die von einigen Autoren zur Erklärung der optischen Eigenschaften angewandt wird, haben wir hier wie dort eine gleiche Anzahl freier Partialvalenzen. Infolgedessen müßte man gleiche optische Eigenschaften erwarten; das widerspricht jedoch den Ergebnissen der Beobachtung. Die Verschiedenheit der Eigenschaften kann man auch nicht durch ungleiche Spannung erklären, da der Unterschied zwischen den optischen Eigenschaften des Cyclopentans und Cycloheptans gering ist.

$E \Sigma_a$	$\left. \begin{array}{l} CH_2 \cdot CH:CH \cdot CH:CH \cdot CH_2 \\ E M_a \end{array} \right\}$	$\left. \begin{array}{l} + 1,96 \\ + 1,49 \end{array} \right\}$
$E M_a$	Tropiliden	+ 0,68
$E M_a$	Cyclopentadien	- 0,48
$E M_a$	Thiophen	- 1,34
$E M_a$	Styrol	+ 1,1
$E M_a$	Naphthalin	+ 1,91

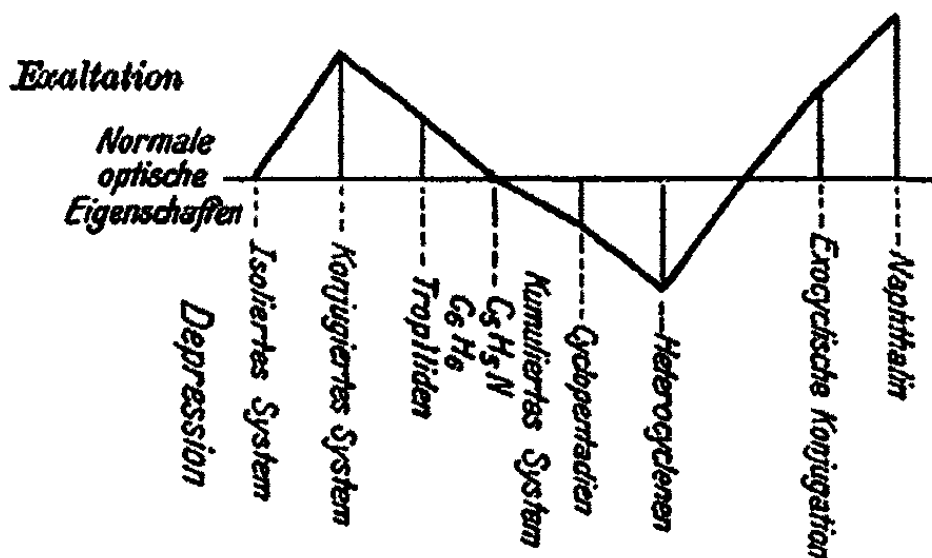


Fig. 2.

Meiner Meinung nach erreicht im Molekül des Tropilidens die Wechselwirkung der Doppelbindungen nicht die charakteristische Größe der aromatischen Substanzen; die Entfernungen haben sich durch die Einführung der Methylengruppen vergrößert; das Tropiliden steht in unserer Reihe links vom Benzol; deshalb zeigt die periodische Kurve, mit der Beobachtung übereinstimmend, Exaltation an.

Im Molekül des Cyclopentadiens ist die Wechselwirkung der Doppelbindungen, dank der geringeren Molekülgröße, stärker als im aromatischen System; es steht rechts vom

Benzol und gehört seiner Lage auf der periodischen Kurve nach in die Gruppe der heterocyclischen Verbindungen; daher Depression.

b) Chemische Eigenschaften

Die Grundlage der periodischen Kurven, welche die optischen Eigenschaften der ungesättigten cyclischen Verbindungen charakterisieren, bildet die anwachsende Stärke der Wechselwirkung von Doppelbindungen; infolgedessen verbindet diese Kurve auch die chemischen Eigenschaften dieser Substanzen zu einem bestimmten System.

Das erste Gebiet der Exaltation entspricht geringen Größen des gegenseitigen Einflusses der Doppelbindungen; die dazu gehörenden Substanzen sind durch chemische Aktivität charakterisiert. Das Anwachsen des gegenseitigen Einflusses von Doppelbindungen führt dann zum Umschlag der Verhältnisse, es treten normale optische Eigenschaften zutage und die Eigenschaften der aromatischen Substanzen: Stabilität und gesättigter Charakter. Das weitere Anwachsen der Wechselwirkung von Doppelbindungen führt in optischer Hinsicht zur Depression, in chemischer, bei einiger Bewahrung von aromatischen Eigenschaften, zu größerer Beweglichkeit und geringerer Stabilität. Schließlich finden wir bei noch größerem gegenseitigen Einfluß der Doppelbindungen eine neue Exaltation und Erhöhung der chemischen Aktivität: Naphthalin.

Überhaupt kann man sagen, daß eine bestimmte Art von Wechselwirkung der Doppelbindungen, die optische Normalität hervorruft, einem aromatischen Charakter entspricht, daß jedoch diejenigen, welche mit dem Anwachsen oder Fallen des gegenseitigen Einflusses der Doppelbindungen auf dem Gebiet der Exaltation oder Depression vorhanden sind, durch größere Beweglichkeit in chemischer Hinsicht charakterisiert werden.

Alle von Bamberger und Thiele festgestellten Gesetzmäßigkeiten bei kondensierten polycyclischen Verbindungen finden gleichfalls in unserem Schema einen Platz.

Bei der α -Stellung dieser Verbindungen ist, dank einer besonderen Art von Konjugation, eine starke Wechselwirkung der Doppelbindungen zu bemerken; sie ist zweifellos höher als

die typisch-aromatische, daraus folgt eine besondere Aktivität dieser Stellen.

Bei der Hydrierung von aromatischen monocyclischen Verbindungen verschwinden allmählich die Doppelbindungen, ihr gegenseitiger Einfluß sinkt und dementsprechend wechselt der aromatische Charakter mit dem alicyclischen ab.

Bei der Hydrierung der aromatischen polycyclischen Verbindungen nimmt diejenige Hälfte, die den Wasserstoff addiert, einen alicyclischen Charakter an; in der anderen Hälfte bleiben alle Doppelbindungen erhalten und infolge des Verschwindens der Konjugation mit der ersten Hälfte fällt die Wechselwirkung der Doppelbindungen bis zu einer typisch aromatischen: es schwinden die Eigentümlichkeiten der polycyclischen Verbindungen.

Wir haben ein bedeutendes Material gesammelt, welches zeigt, daß bei Anhäufung und Annäherung verschiedener Atome und Gruppen deren gegenseitiger Einfluß nicht stabil bleibt, sondern sich verändert, und daß diese Veränderung oft einen periodischen Charakter trägt.

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der
Universität Bonn

Molekülverbindungen organischer Jodide mit Schwefel¹⁾

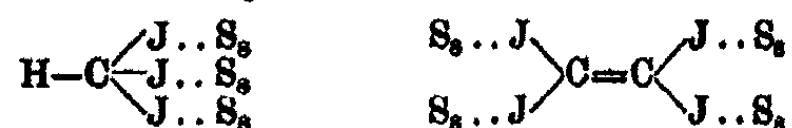
Von

Heinrich Rheinboldt und Kurt Schneider

Mit 12 Figuren

(Eingegangen am 16. Oktober 1928)

Im Jahre 1908 beschrieb V. Auger²⁾ Verbindungen von Jodoform und Tetrajodäthylen mit Schwefel, in denen auf 1 Jodatom 8 Atome Schwefel entfallen: CHJ_3S_8 und $\text{C}_2\text{J}_4\text{S}_{16}$. Danach kann man die Verbindungen so formulieren, daß jeweils ein Schwefelmolekül S_8 an ein Jodatom gebunden ist:



Diese Verbindungen sind von besonderem theoretischem Interesse, weil in ihnen die addierten Moleküle an einzelne, bestimmte Atome des addierenden Moleküls gebunden sind. Deshalb haben wir uns eingehender mit der Untersuchung dieser Verbindungen befaßt und versucht, analoge Schwefeladditionsprodukte aufzufinden. Als Methode diente die Aufnahme von Zustandsdiagrammen der binären Systeme, die wir nach dem von uns³⁾ ausgebildeten „Auftau-Schmelz-Verfahren“ durchgeführt haben.

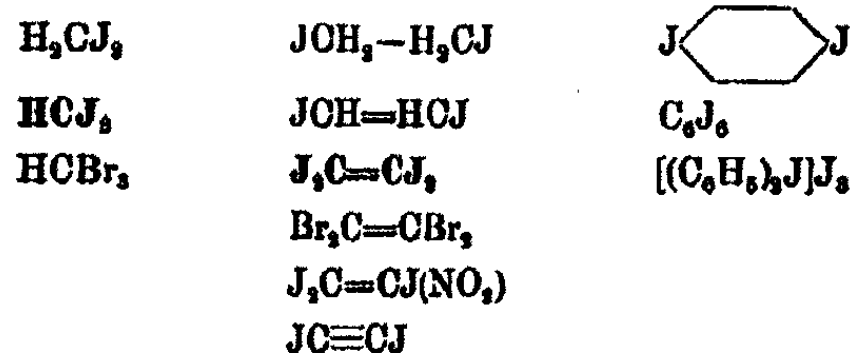
Die Untersuchung bestätigt zunächst die Existenz der Verbindungen von Jodoform und Tetrajodäthylen mit Schwefel als echte Molekülverbindungen, die im „Auftau-Schmelz-

¹⁾ Über das Verhalten von Schwefel zu anorganischen Halogeniden werden wir in einer zweiten Abhandlung berichten.

²⁾ Compt. rend. 146, 477 (1908); Chem. Zentralbl. 1908, I, 1250.

³⁾ H. Rheinboldt, Mariette Kirchsen u. K. Hennig, dies. Journ. [2] 111, 242 (1925); 112, 187 (1926); 113, 199 u. 348 (1926).

Diagramm“ durch ein Maximum der Schmelzkurve gekennzeichnet sind. Die präparativ dargestellten Verbindungen fügen sich nach ihren Schmelzdaten in den Kurvenverlauf des Diagramms ein. Die Addition von Schwefel ist beschränkt auf die Jodide; Bromoform und Tetrabromäthylen geben keine entsprechenden Verbindungen. Aber auch bei allen anderen untersuchten Jodiden konnte eine Verbindungsfähigkeit mit Schwefel nicht nachgewiesen werden; die „Auftau-Schmelz-Diagramme“ weisen nur ein einziges Eutektikum auf. Nachstehende Zusammenstellung gibt einen Überblick über die untersuchten Halogenderivate:



Die beiden von Auger aufgefundenen Verbindungen bleiben also vorläufig als Einzelfälle bestehen und es kann zur Zeit keine Erklärung gegeben werden, worauf die seltsame Additionsfähigkeit von Jodoform und Tetrajodäthylen für Schwefel zurückzuführen ist. Es sei erwähnt, daß Jodoform Antimontribromid nicht zu addieren vermag.¹⁾

Beschreibung der Versuche

Zu sämtlichen Versuchen wurde reiner krystallisierter Schwefel mit den Schmelzdaten: Auftaup. = 118° , Schmp. = 119° verwendet. Die Gemische der einzelnen Versuche wurden, wenn nichts anderes bemerkt, durch vorsichtiges Verschmelzen der Komponenten in kleinen verschlossenen Röhrchen erhalten.

1. Jodoform und Schwefel

Abbildung 1

Die Schmelzkurve besteht aus drei Ästen, deren mittlerer bei 66 Gew.-Proz. Schwefel und 93° ein Maximum aufweist. Die beiden Eutektika liegen bei 42 und 69% Schwefel mit

¹⁾ Anorganische Jodide addieren Antimontribromid, wie wir demnächst berichten werden.

den Schmelzpunkten 85° und 91°. Der Verlauf der Auftaukurve weist auf die Verbindung $\text{CHJ}_3\text{S}_{24}$ (66,2% S) hin. Die nach den Angaben von Auger¹⁾ in großen Krystallen erhaltene

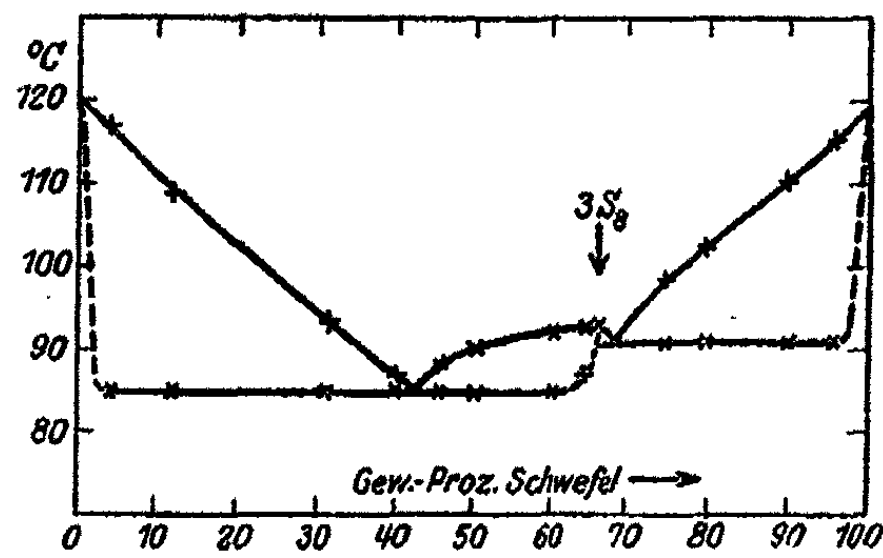


Abb. 1.

Verbindung dieser Zusammensetzung fügt sich mit ihren Schmelzdaten dem Auftau-Schmelz-Diagramm ungezwungen ein.

Nr.	Jodoform g	Schwefel g	Gew.-Proz. Schwefel	Auftau- punkt ° C	Schmelz- punkt ° C
1	—	—	0,0	119	120
2	0,0960	0,0040	4,0	85	117
3	0,0900	0,0124	12,1	85	109,3
4	0,0748	0,0838	31,2	85	93,5
5	0,0598	0,0898	40,0	85	87
6	0,0544	0,0458	45,7	85	88,5
7	0,0498	0,0502	50,2	85	90
8	0,0404	0,0614	60,3	85	92
9	0,0352	0,0848	64,8	87	92,5
10	Verb. $\text{CHJ}_3 \cdot 3\text{S}_8$		66,2	92	93
11	0,0250	0,0754	75,1	91	99
12	0,0204	0,0808	79,8	91	102,5
13	0,0102	0,0910	89,9	91	110,5
14	0,0040	0,0960	96,0	91	115,5
15	—	—	100,0	118	119

Jodoform wurde durch Umkrystallisieren aus Alkohol rein erhalten.

¹⁾ Compt. rend. 146, 478 (1908), Schmp. 93°.

2. Tetrajodäthylen und Schwefel

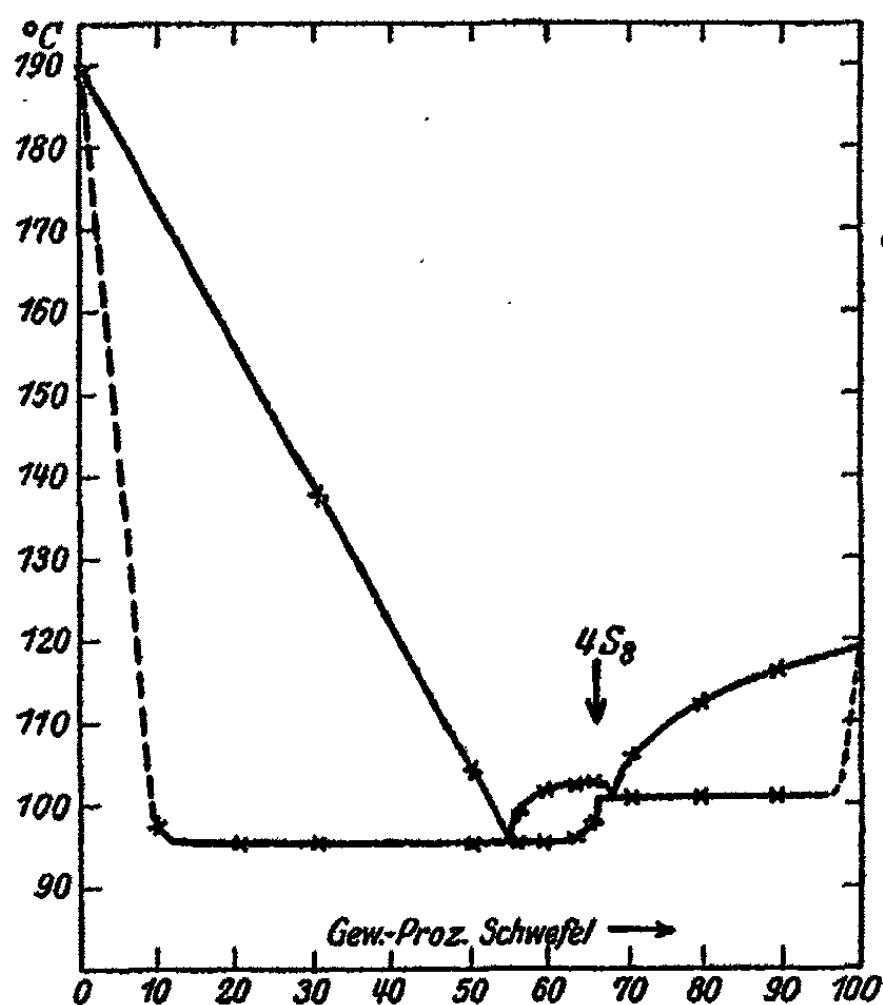


Abb. 2

Das Diagramm weist zwei eutektische Punkte auf bei 54 bzw. 68 Gew.-Proz. Schwefel und 95,5° bzw. 101°. Der von ihnen begrenzte Ast der Schmelzkurve erreicht ein Maximum bei 103° und 66% Schwefel, entsprechend der Verbindung $C_2J_4S_{32}$ (65,9% S). Der Verlauf der Aufbaupunkt-Kurve weist auf die Lage der Verbindung hin. Die Schmelzdaten der nach den Angaben von Auger¹⁾ präparativ dargestellten Verbindung gleicher Zusammensetzung fügen sich dem Aufbaupunkt-Schmelz-Diagramm zwanglos ein.

Die Gemische der Versuche Nr. 2 und Nr. 8 wurden durch Verreiben der Komponenten gewonnen; bei diesen ließen sich infolge von Zersetzungen die Schmelzpunkte nicht bestimmen. Tetrajodäthylen wurde rein von E. Merck bezogen.

¹⁾ Compt. rend. 146, 478 (1908), Schmp. 97–108°.

Nr.	Tetra- jodäthylen g	Schwefel g	Gew.-Proz. Schwefel	Auftau- punkt ° C	Schmelz- punkt ° C
1		—	0,0	188	189
2	0,0904	0,0096	9,6	97,5	—
3	0,0800	0,0208	20,6	95,5	—
4	0,0708	0,0312	30,6	95,5	137,5
5	0,0500	0,0506	50,8	95,5	104
6	0,0450	0,0574	56,1	95,5	99
7	0,0410	0,0600	59,4	95,5	102
8	0,0366	0,0638	63,6	96	102,5
9	Verb. $C_2J_4.4S_8$		65,9	98	103
10	0,0300	0,0708	70,2	101	106
11	0,0204	0,0802	79,7	101	112,5
12	0,0106	0,0898	89,4	101	116,5
13	—		100,0	118	119

3. Methylenjodid und Schwefel¹⁾

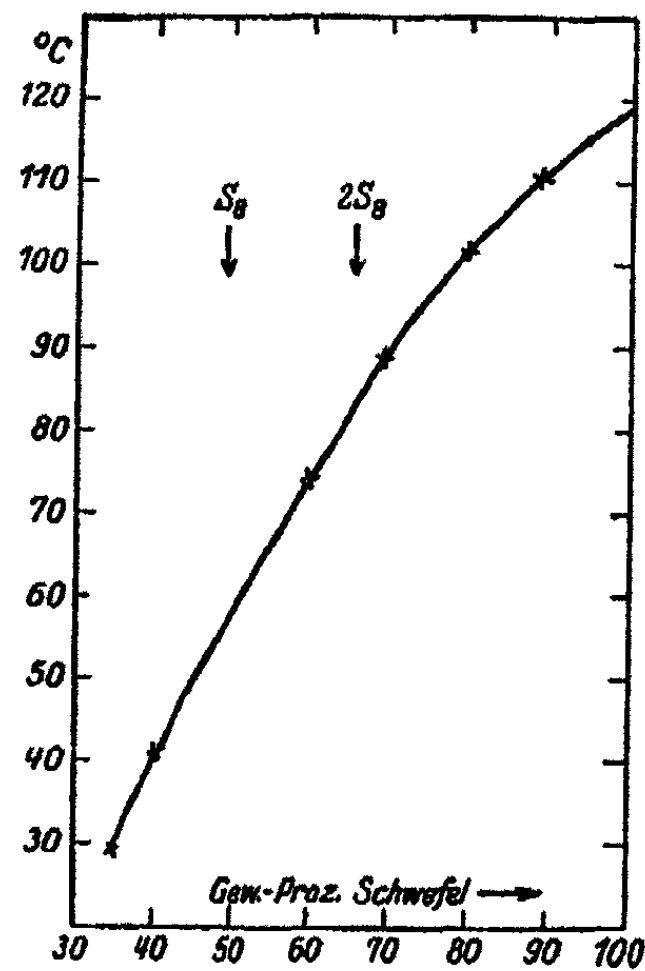


Abb. 8

¹⁾ Die Daten der Schmelz- und Auftaupunkte dieses und der im folgenden beschriebenen Systeme finden sich in der Dissertation von Kurt Schneider, Bonn 1928.

Von diesem System wurden nur die schwefelreicheren Gemische untersucht, da in diesem Gebiet die Verbindungen mit $1 S_8$ (48,9 % S) und $2 S_8$ (65,7 % S) zu suchen sind. Die Schmelzkurve läßt die Abwesenheit einer Verbindung erkennen; auf die Festlegung der Auftaupunkte wurde verzichtet.

Methylenjodid wurde durch Destillation im Vakuum gereinigt. Die Schmelzpunkte wurden in weiteren Röhrchen bestimmt (Schwefelsäurebad), indem die Schmelze mit einem Stabthermometer durchmischt wurde.

4. 1,2-Dijodäthan und Schwefel

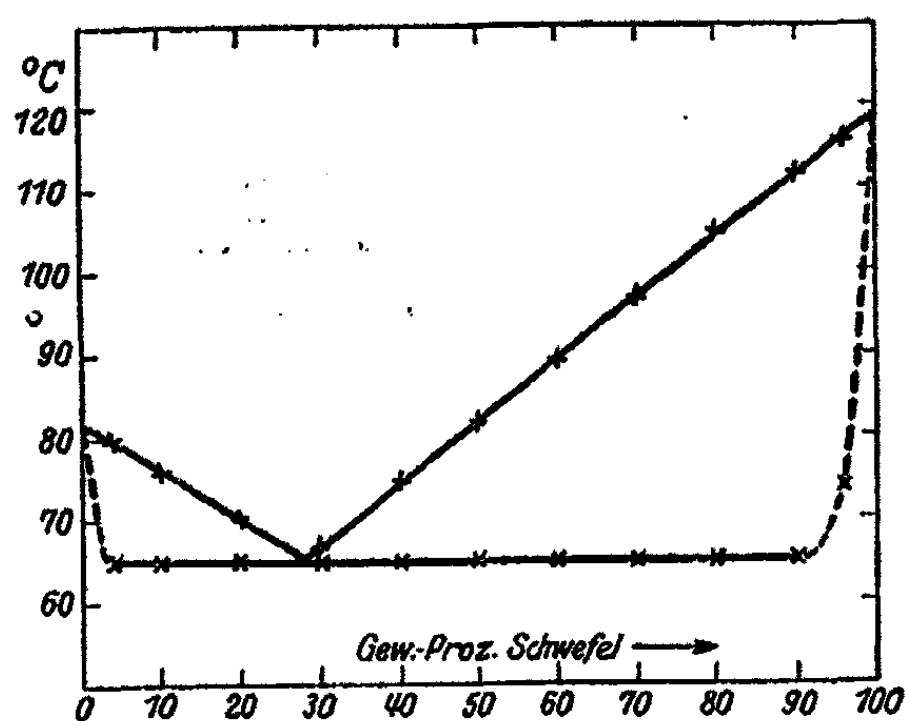


Abb. 4

Das System weist ein einfaches Eutektikum auf bei 28 Gew.-Proz. Schwefel und 65°.

Das Dijodäthan (C. A. F. Kahlbaum) wurde durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Alkohol gereinigt.

5. Dijodäthylen und Schwefel

Abbildung 5

Die Schmelzkurve besteht aus zwei Ästen, die sich bei 29 Gew.-Proz. Schwefel und 54° schneiden.

Dijodäthylen, dargestellt nach A. Sabanejeff¹⁾, wurde durch Umkrystallisieren aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle rein erhalten.

¹⁾ Ann. Chem. 178, 118 (1875).

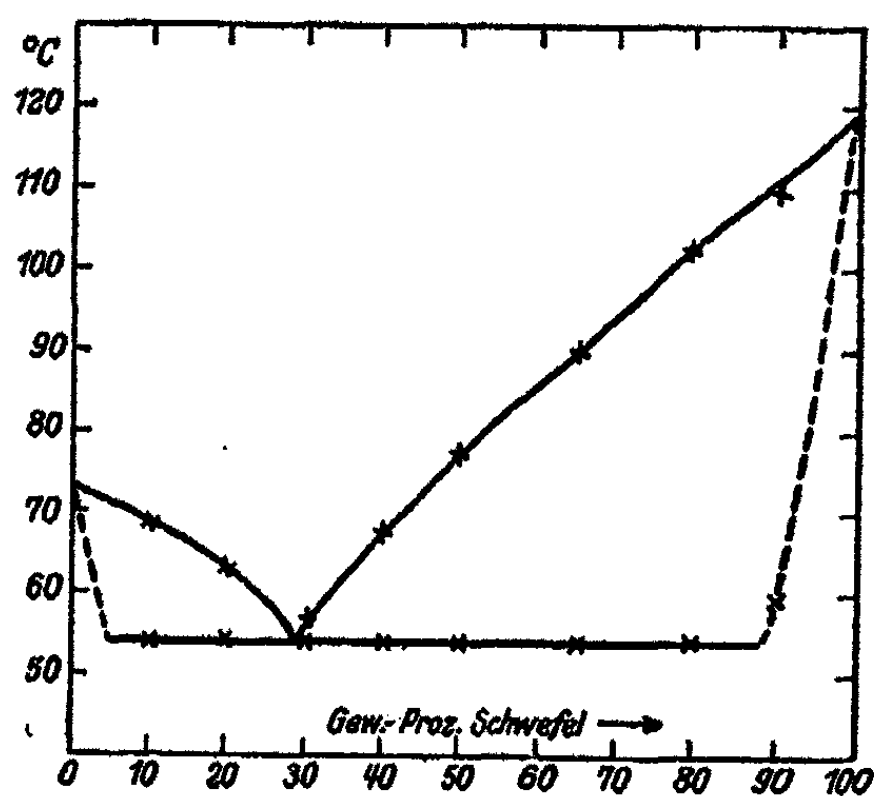


Abb. 5

6. Trijod-nitro-äthylen und Schwefel

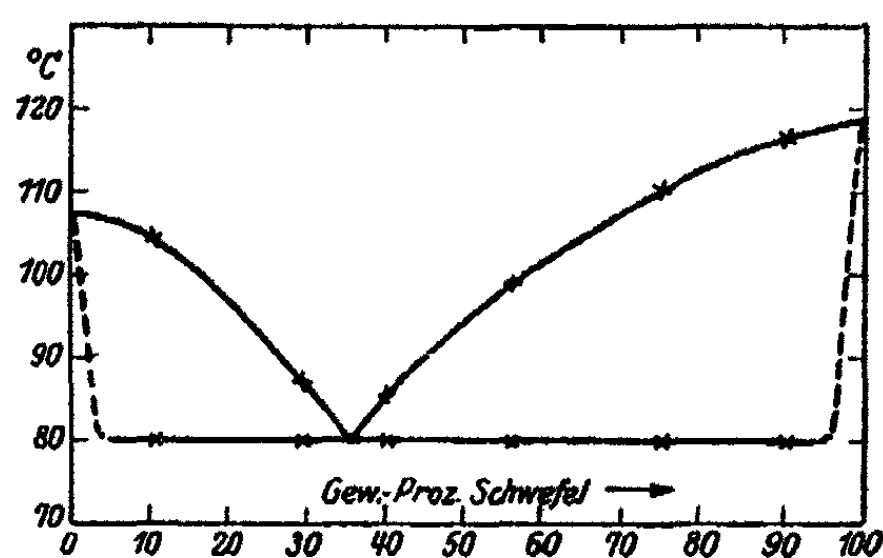


Abb. 6

Das Auftau-Schmelz-Diagramm enthält ein einziges Eutektikum bei 85 Gew.-Proz. Schwefel und 80°.

Trijod-nitro-äthylen, dargestellt durch Behandeln von Dijodacetylen mit rauchender Salpetersäure ¹⁾, wurde durch Umkrystallisieren aus Chloroform unter Zusatz von Ligroin rein erhalten.

¹⁾ J. U. Nef, Ann. Chem. 298, 846 (1897); H. Biltz u. E. Kedesdy, Ber. 30, 2191 (1900).

7. Dijod-acetylen und Schwefel

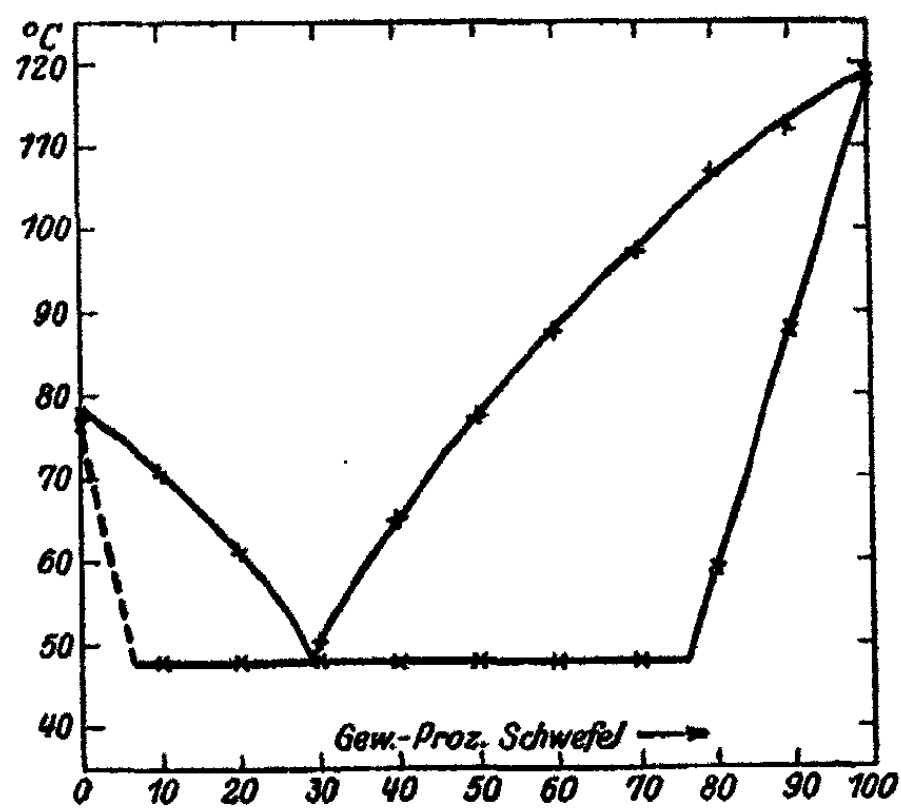


Abb. 7

In dem System liegt ein einfaches Eutektikum vor bei 29 Gew.-Proz. Schwefel und 48°. Der Verlauf der Auftau-kurve läßt auf Mischkrystallbildung in den schwefelreichen Schmelzen schließen.

Dijod-acetylen wurde nach den Angaben von H. Biltz und E. Küppers¹⁾ dargestellt und durch Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol gereinigt.

8. Bromoform und Schwefel

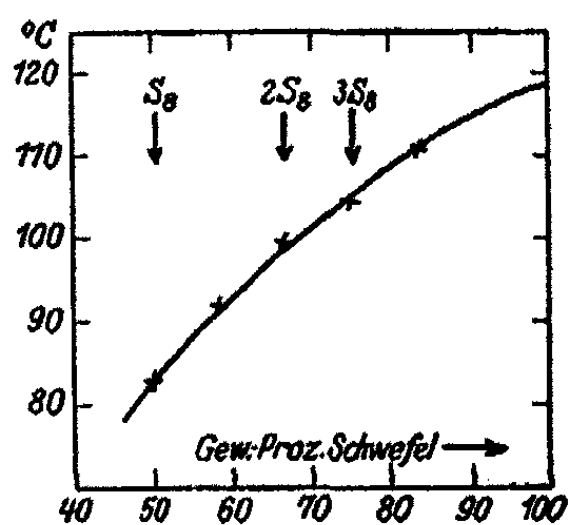


Abb. 8

¹⁾ Ber. 37, 4415 (1904).

Von diesem System wurden in einem Reihenversuch in dem früher beschriebenen Apparate¹⁾ nur die Schmelzpunkte der schwefelreicheren Gemische bestimmt. Eine Verbindung beider Stoffe ist nicht nachweisbar.

Bromoform wurde durch Destillation gereinigt; Sdp. 151°.

9. Tetrabromäthylen und Schwefel

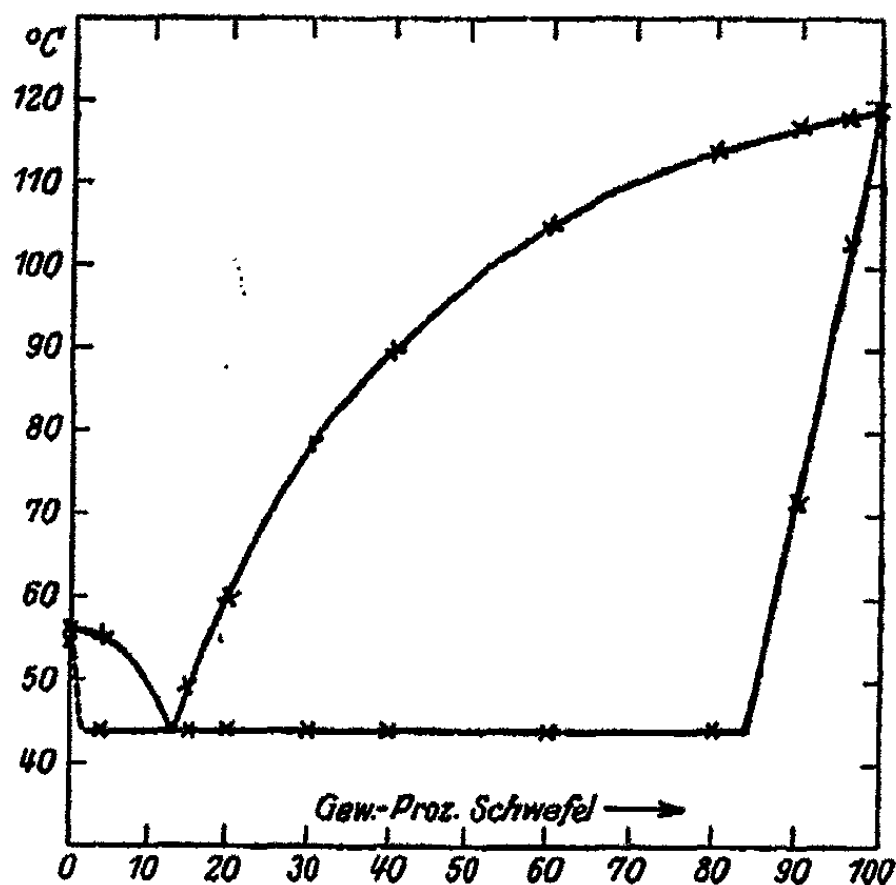


Abb. 9

Dieses System weist zwei Äste der Schmelzkurve auf, die sich in einem eutektischen Punkte bei 13 Gew.-Proz. Schwefel und 44° treffen. Der Verlauf der Auftaukurve deutet auf Mischkrystallbildung in den schwefelreichsten Gemischen.

Tetrabromäthylen, dargestellt nach J. U. Nef²⁾, wurde durch Destillation, Sdp. 102° bei 17 mm, und zweimaliges Umkrystallisieren aus Alkohol rein erhalten.

¹⁾ H. Rheinboldt, Z. f. angew. Chem. 37, 960 (1924).

²⁾ Ann. Chem. 298, 883 (1897).

10. p-Dijodbenzol und Schwefel¹⁾

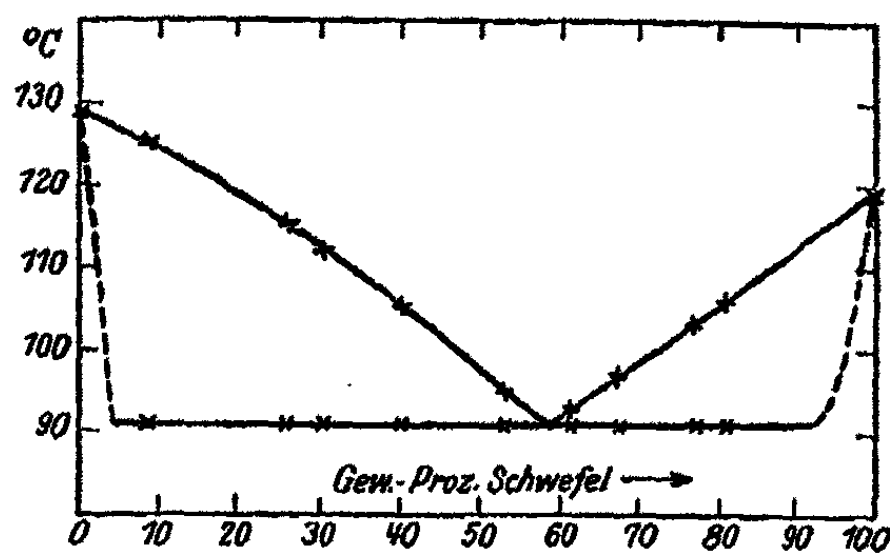


Abb. 10

Das „Auftau-Schmelz-Diagramm“ enthält ein einziges Eutektikum bei 58,5 Gew.-Proz. Schwefel und 91°.

11. Hexajodbenzol und Schwefel

Von diesem Komponentenpaar wurden wegen des hohen Schmelzpunktes des Hexajodbenzols im wesentlichen nur die Auftau-Punkte bestimmt. Diese liegen für Gemische mit einem Gehalt an Schwefel von 10,0% bei 122° — 20,0% bei 114° — 50,0% bei 114° — 80,0% bei 114° (Schmp. 177°) — 90,0% bei 114° (Schmp. 134°) — 96,0% bei 114° (Schmp. 117°). Der Verlauf der Auftau-Kurven spricht gegen eine Verbindung beider Komponenten.

Hexajodbenzol wurde nach E. Rupp²⁾ dargestellt und aus Nitrobenzol umkrystallisiert. Die Krystalle wurden mehrmals mit Äther gewaschen und im Vakuum über A-Kohle getrocknet.

12. Diphenyljodinium-trijodid und Schwefel

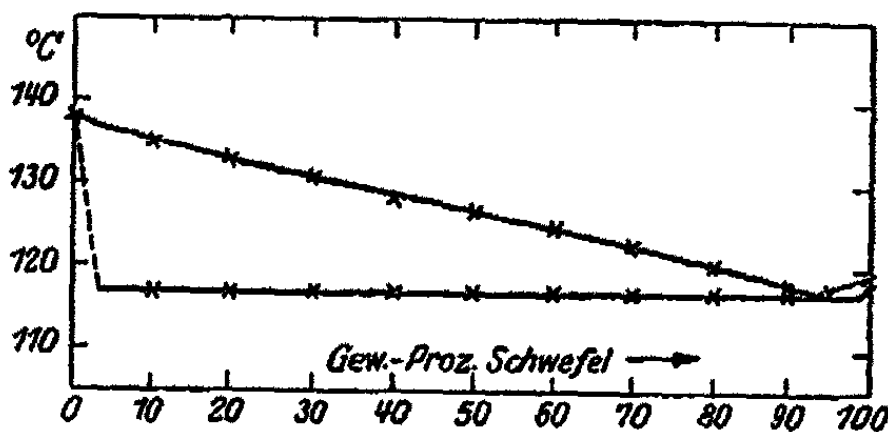


Abb. 11

¹⁾ Versuchsreihe nach Kurt Hennig, Dissertation Bonn 1925.

²⁾ Ber. 29, 1631 (1896).

Das Auftau-Schmelz-Diagramm enthält einen einzigen eutektischen Punkt bei 84 Gew.-Proz. Schwefel und 117°.

Diphenyljodinium-trijodid¹⁾ wurde durch Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol rein erhalten.

13. Jodoform und Antimontribromid

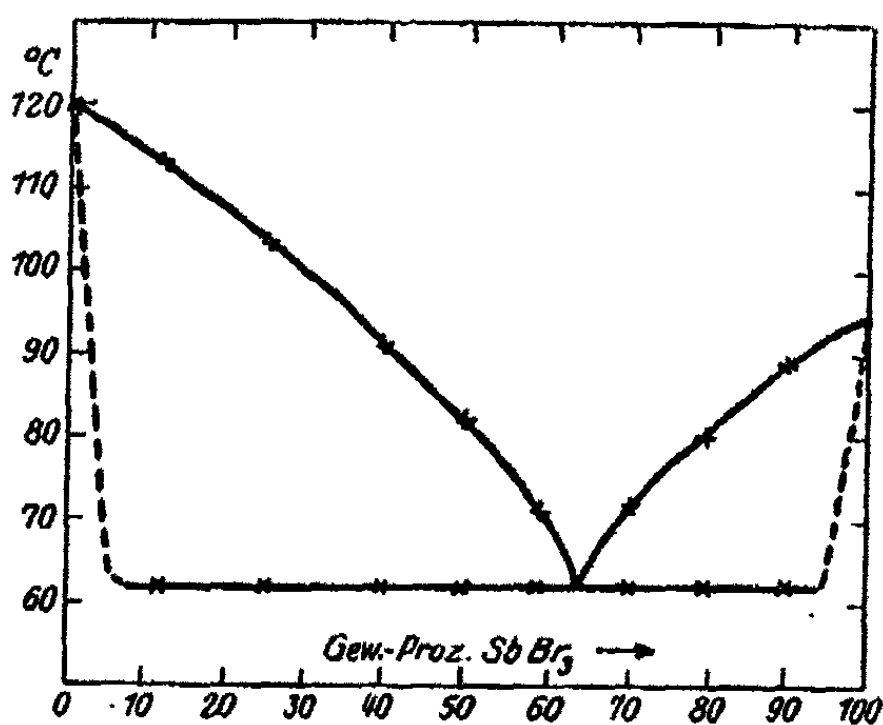


Abb. 12

Die Schmelzkurve dieses Systems besteht aus zwei Ästen, die sich in einem eutektischen Punkte bei 63 Gew.-Proz. Schwefel und 62° schneiden.

Antimontribromid, dargestellt nach Nicklès²⁾, wurde durch zweimalige Destillation über metallischem Antimon im Kohlendioxidstrom gereinigt.

¹⁾ Dargestellt nach Chr. Hartmann u. V. Meyer, Ber. 27, 1594 (1894).

²⁾ J. 1862, 168.

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der
Universität Breslau

Über organische Quecksilberbasen und ihre Salze

Von

K. H. Slotta und K. R. Jacobi

Mit 8 Figuren

(Eingegangen am 20. November 1928)

Allgemeiner Teil

I. Einleitung

Über die Alkyl-quecksilber-basen und deren Salze ist seit ihrer Entdeckung durch Frankland 1853 im Verlaufe der nächsten 80 Jahre von verschiedenen Forschern¹⁾ gearbeitet worden. Von da ab reizte das Gebiet kaum noch jemanden. Man hatte sich damit abgefunden, daß die einfachen Basen dieser Reihe giftige, ekelhaft stinkende Schmieren wären, mit denen nichts anzufangen ist. Es genügte, daß zur Gewinnung der Alkyl-quecksilber-halogenide einige Methoden beschrieben waren. Ihre geringe Ergiebigkeit und Umständlichkeit störten nicht, denn die Alkyl-quecksilber-salze besaßen weder theoretisches noch praktisches Interesse.

Drei ganz verschiedene Anlässe bewirkten in den letzten 6 Jahren, daß man diesem Gebiete wieder größere Aufmerksamkeit widmete: Ein guter Griff, eine Aussicht und ein Irrtum. Den guten Griff taten zwei Amerikaner, Marvel und Gould²⁾,

¹⁾ a) E. Frankland, Ann. Chem. 85, 361 (1853); 111, 57 (1859). b) A. Strecker, Ann. Chem. 92, 75 (1854). c) Dünhaupt, Ann. Chem. 92, 379 (1854); dies. Journ. [1] 61, 425 (1854). d) G. B. Buckton, Ann. Chem. 103, 103 (1858); 109, 221 (1859); 112, 220 (1859). e) E. Eichler, Ber. 12, 1881 (1879). f) M. Seidel, dies. Journ. [2] 29, 134 (1884).

²⁾ a) C. S. Marvel u. V. L. Gould, Journ. Amer. chem. Soc. 44, 153 (1922). b) C. S. Marvel, C. G. Gauerke u. E. L. Hill, Journ. Amer. chem. Soc. 47, 309 (1925).

indem sie ein wirklich brauchbares Verfahren zur Darstellung der Alkyl-quecksilber-bromide und -jodide fanden. Sie setzten nämlich Alkyl-magnesium-halogenid mit Quecksilber-halogenid um. Diese Reaktion verläuft so glatt, daß sie sogar zum Nachweise primärer Alkyl-bromide und -jodide empfohlen werden konnte.

Eine Aussicht für eine interessante Weiterverwendung der Alkyl-quecksilber-salze eröffnete sich durch Arbeiten von Gassner³⁾ und Klages⁴⁾, die die Wirkung dieser Körper auf Steinbrand und Gerstenhartbrand untersuchten. Dadurch wurde ein gänzlich neuer Fragenkomplex angeschnitten. Gesetzmäßigkeiten zwischen Konstitution und baktericider Wirkung in der Reihe dieser Salze können aber natürlich erst scharf erfaßt werden, wenn reinste Stoffe der möglichst lückenlosen Kette zur Verfügung stehen.

Der fruchtbare Irrtum schließlich war, daß Enklaar⁵⁾ aus (unreinem!) Methyl-quecksilber-hydroxyd und Blausäure, die auf verschiedene Weise gewonnen war, verschiedene Alkyl-quecksilber-cyanide erhalten zu haben glaubte. Die daran geknüpften Theorien über die Konstitution der Blausäure ließen erwünscht erscheinen, seine experimentellen Funde auf möglichst breiter Grundlage zu prüfen. Nicht Spuren des Methyl-quecksilber-hydroxyds und seiner höheren Homologen, sondern größere Mengen in reinster Form mußten dazu bequem zugänglich gemacht werden.

In unserer, im folgenden niedergelegten Untersuchung haben wir diese Basen und ihre Salze mit Halogenwasserstoff und einigen anderen Säuren lückenlos bis zur n-Heptylverbindung aufgebaut und ihre chemischen, physikalischen und baktericiden Eigenschaften im Zusammenhange mit der Länge der Kohlenstoffkette festgestellt. Denn die verstreuten Angaben der Literatur decken sich, selbst bei den verhältnismäßig am besten zugänglichen Halogeniden weder unter sich, noch mit unseren Beobachtungen genau. Für unsere Untersuchung haben

³⁾ Gassner, Arbb. biol. Reichsanst. Land- u. Forstwirtsch. 11, 371 (1923).

⁴⁾ A. Klages, Z. f. angew. Chem. 40, 559 (1927).

⁵⁾ C. I. Enklaar, Rec. trav. chim. Pays-Bas 42, 1000 (1923); 44, 889 (1925); 45, 414 (1926).

wir dazu zunächst die n-Alkyl-quecksilber-halogenide vom Methyl- bis zum Heptylkörper aus den Alkyl-magnesium-halogeniden mit Mercuri-halogenid hergestellt.

II. n-Alkyl-quecksilber-halogenide

Um nebeneinander Chlorid, Bromid und Jodid einer Alkyl-quecksilber-base zu erhalten, hätten wir immer von dem entsprechenden Alkyl-halogenid ausgehen und dieses durch Grignardieren und Umsetzen mit Quecksilberchlorid in das Alkyl-quecksilber-halogenid verwandeln können. Was nun aber zunächst die Darstellung der Alkyl-quecksilber-chloride auf diesem Wege anbetrifft, so verläuft nach den Feststellungen von Marvel und Gould²⁾ die Umsetzung von Alkyl-magnesium-chlorid mit Quecksilber-chlorid lange nicht so glatt, wie die der Bromide und Jodide.

Auch die Reaktion zwischen Alkyl-magnesium-jodiden und Quecksilber-chlorid hätte Schwierigkeiten geboten. Hinkel und Angel³⁾ fanden nämlich, daß man bei der Umsetzung von Methyl-magnesium-jodid mit Mercuri-chlorid zunächst eine Doppelverbindung von einem Mol Methyl-quecksilber-chlorid mit 2 Mol Methyl-quecksilber-jodid im Gemische mit etwas Methyl-quecksilber-chlorid erhält. Um diese Schwierigkeit zu umgehen, ließen sie lieber auf das Methyl-magnesium-jodid Quecksilber-jodid einwirken. Doch auch so erhält man nur schwer ganz reine Produkte, weil man überschüssiges Quecksilber-jodid, das sich auch etwas in Alkohol löst, nicht ganz leicht vom Alkyl-quecksilber-jodid trennen kann. Wir waren auf diese Schwierigkeit gelegentlich einiger Vorversuche gestoßen, als wir ebenso wie Hinkel und Angel zuerst auf Methyl-magnesium-jodid Mercuri-chlorid hatten einwirken lassen. Dabei entsteht nämlich durch Nebenreaktion auch immer noch etwas Mercuri-jodid, das aus dem angeführten Grunde die Reinigung der Reaktionsprodukte erschwerte.

Es blieb also nur übrig, von den Alkyl-magnesium-bromiden auszugehen und diese mit Mercuri-bromid umzusetzen.

²⁾ L. E. Hinkel u. Th. H. Angel, Journ. Chem. Soc. London 1927, S. 1948.

Sie sind reaktionsfähig genug, es ist nur ein Anion vorhanden, Mercuri-bromid ist in Alkohol praktisch unlöslich; alle Komplikationen werden somit glücklich vermieden. Es hat sich auch wirklich gezeigt, daß sich auf diese Weise ganz reine Alkyl-quecksilber-bromide in guter Ausbeute gewinnen lassen. Aus ihnen kann man dann leicht, wie wir fanden, die Chloride und Jodide in vorzüglicher Reinheit darstellen.

Als Ausgangsmaterial dienten also die Alkyl-bromide, die aus den Alkoholen mit Kalium-bromid und Schwefelsäure, ähnlich wie es Bygdén⁷⁾ für die Herstellung des Methyl-bromids angegeben hat, leicht darstellbar sind. Die Ausbeuten lagen bei den niederen Gliedern bei 85%, fielen bei Amyl- auf 75%, bei Hexyl- auf 71% und betrugen beim Heptyl-bromid nur noch 56% der Theorie. Für die höheren Glieder ist es vorteilhafter, den Alkohol mit Bromwasserstoff in der Sektf Flasche zu sättigen und im Wasserbade bis zur Schichtentrennung zu erhitzen. So läßt sich auch bei ihnen die Ausbeute bis zu 90% der Theorie steigern.⁸⁾ Das Cetyl-bromid wurde aus Cetyl-alkohol mit Brom und Phosphor in 85 prozent. Ausbeute erhalten.⁹⁾

Die zu diesen Darstellungen benötigten Alkohole waren bis auf den n-Amyl- und den n-Heptyl-alkohol leicht zu beschaffen. Die Darstellung des n-Amyl-alkohols wurde zunächst so versucht, daß n-Butyl-magnesium-bromid durch Kohlensäure in die n-Valerian-säure übergeführt wurde; dabei wurden aber nur 3% Ausbeute erzielt. Noch schlechter gelang die Veresterung zum Äthyl-ester und die Reduktion des Esters mit Natrium in Alkohol zum n-Amyl-alkohol nach Bouveault-Blanc. Ausbeuten bis zu 30% erzielten wir schließlich, als wir n-Butyl-magnesium-bromid mit Trioxy-methylen in Äther umsetzten. Nach einer Angabe von Bourgom¹⁰⁾, auf die wir erst später aufmerksam wurden, soll es aber sogar möglich sein, bei dieser Reaktion durch Arbeiten in Methylal Ausbeuten bis zu 70% d. Th. zu erzielen. Wir gedenken anderenorts auf unsere

⁷⁾ A. Bygdén, *dis. Journ.* [2] 83, 421 (1911).

⁸⁾ A. Lieben u. A. Rossi, *Ann. Chem.* 158, 161 (1871).

⁹⁾ F. Fridau, *Ann. Chem.* 83, 15 (1852).

¹⁰⁾ A. Bourgom, *Bull. Soc. chim. Belg.* 33, 101 (1924).

Erfahrung bei der Herstellung des n-Amyl-alkohols zurückzukommen.

Zur Gewinnung von n-Heptyl-alkohol wurde aus Ricinusöl bei Unterdruck Önanthol abgespalten und dieses nach der älteren Methode von Jourdan¹¹⁾ mit Natrium-amalgam reduziert. Nach einer neueren Vorschrift¹²⁾ hatten wir nur geringe Ausbeuten erzielt.¹³⁾

Die Alkyl-bromide wurden in bekannter Weise grignardiert. Bei der Grignardierung mit Methyl-bromid, die sehr glatt verläuft, konnte mit Hilfe einer Meßbombe¹⁴⁾ die Menge ohne jeden Verlust dosiert werden. Zu den über Glaswolle filtrierten (die Filtration ist unbedingt nötig) Grignard-Lösungen wurde dann langsam unter Umschütteln 1,1 Mol Mercuri-bromid gegeben. Ein vorheriges Pulvern des Mercuri-bromids ist unnötig. Stellt man es selbst her, muß man nur durch Rühren während des Umlösens die Krystallisation so stören, daß es als feines Pulver anfällt. Das käufliche Produkt ist meistens genügend fein krystallisiert.

Bei der Umsetzung der Grignard-Lösung mit Mercuri-bromid ist besonders angenehm, daß gerade dieses Quecksilbersalz in Blättchen krystallisiert, die leicht im Äther schwimmen. Deshalb kann man es durch einfaches Umschütteln in Bewegung halten, während das derbere Mercuri-chlorid sofort zu Boden sinkt, einen Kuchen bildet und sich auch bei stetem Rühren nicht zur völligen Umsetzung bringen läßt.

Nach beendeter Reaktion wurde etwas Wasser hinzugegeben, der Äther abdestilliert, und das primäre Umsetzungsprodukt mit Wasser vollkommen zersetzt. Durch zweimaliges Auskochen der filtrierten Abscheidung mit leicht angesäuertem Wasser erhält man ein reines, wenn auch meist graues Rohprodukt in Ausbeuten von 50—90% d. Th. Während die Beseitigung von überschüssigem Mercuri-chlorid oder -jodid schwer ist, läßt sich das in heißem Wasser gut lösliche Mercuri-bromid auf diese Weise leicht entfernen. Mercuri-bromid

¹¹⁾ F. Jourdan, Ann. Chem. 200, 101 (1880).

¹²⁾ Organic Syntheses VI, 52 (New York, Wiley-Sons, 1926).

¹³⁾ Für die mühevollen Darstellung dieser Alkohole sind wir Herrn cand. chem. Martius, Heller und Ruppelt zu Dank verpflichtet.

¹⁴⁾ K. H. Slotta, Z. f. angew. Chem. 40, 1341 (1927).

erweist sich bei weitem als der geeignetste Quecksilberüberträger.

Für eine glatte Umwandlung der gewonnenen Alkyl-quecksilber-bromide in die -chloride und -jodide war nun folgendes von ausschlaggebender Bedeutung. Wir beobachteten, daß man sehr reine Lösungen der freien Alkyl-quecksilber-basen erhält, wenn man die Alkyl-quecksilber-bromide mit etwa 40-prozent. methylalkoholischer Kalilauge ungefähr $\frac{1}{4}$ Stunde kocht. Wir stellten uns auf diese billige und einfache Weise die Basen-Lösungen her, filtrierten sie von dem entstandenen Kalium-bromid und etwas quecksilber-haltigen Zersetzungsprodukten ab, und fällten mit Chlor- und Jodwasserstoffsäure — bei den höheren Gliedern in der Hitze — die Chloride oder Jodide aus. Die gebildeten Salze wurden mit reichlich Wasser aufgeschlämmt, abgesogen und ebenso wie die Bromide aus Äthanol umgelöst; sie waren dann vollständig rein.

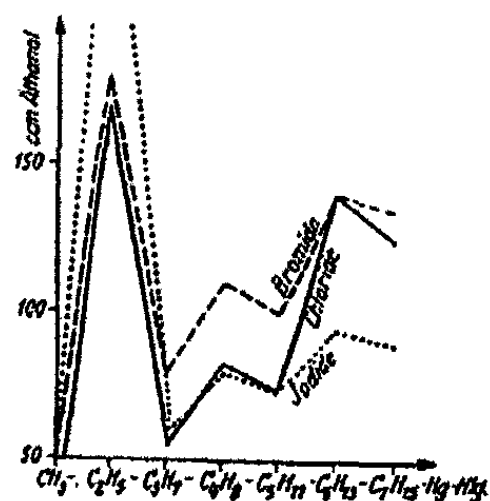
Die Alkyl-quecksilber-chloride, -bromide und -jodide kristallisieren sämtlich in Blättchen und sehen sehr ähnlich aus. Die Anfangsglieder riechen unangenehm und verursachen Kopfschmerz; etwa von den Butyl-Verbindungen ab läßt der Geruch nach. Alle Salze sind lichtbeständig, mit Ausnahme des Methyl-quecksilber-jodids, das sich langsam gelb färbt. Bei dem reinen Äthyl-quecksilber-jodid konnten wir eine Lichtunbeständigkeit, wie sie Strecker^{1b)} angibt, nicht feststellen.

Das Analysieren der Substanzen ist verhältnismäßig einfach; sie wurden nach Liebig verbrannt. Es ist nur nötig, eine reduzierte kalte Kupferspirale am Ende des Rohres vorzulegen, von der das niedergeschlagene Wasser ohne Quecksilber-Verdampfung zum Schluß der Verbrennung bei etwas Vorsicht restlos leicht überzutreiben ist.

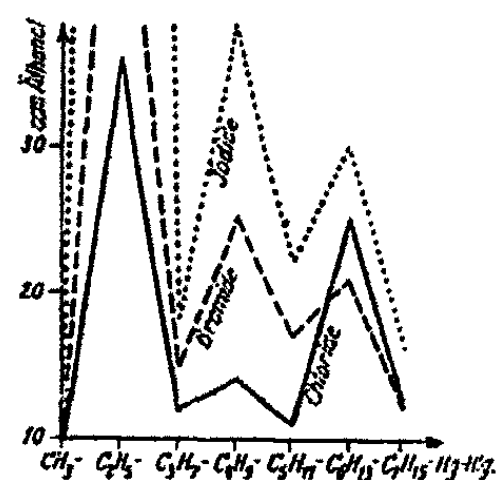
Die Halogen-salze sind in Chloroform sehr leicht, in Alkohol und Äther gut und in den anderen organischen Lösungsmitteln zu einem gewissen Teile löslich. Quantitative Löslichkeitsbestimmungen in Äthanol und Chloroform ergaben folgende Löslichkeitskurven (Kurve 1–3).

Das, was bei allen diesen Schaulinien auf den ersten Blick am meisten auffällt, ist die Regelmäßigkeit des Alternierens der Löslichkeit zwischen den Stoffen mit gerader und denen mit ungerader Kohlenstoffanzahl. Dieser gesetzmäßige Wechsel

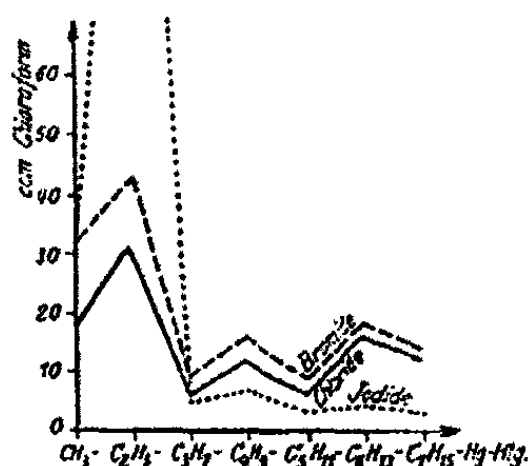
in der Reihe der Alkyl-quecksilber-salze ist hier, wie in anderen homologen Reihen, eine Eigenschaft der festen Phase, wie die Löslichkeit auch.



Kurve 1
Löslichkeit von je 1 g n-Alkyl-
quecksilber-halogenid
in Äthanol von 18°



Kurve 2
Löslichkeit von je 1 g n-Alkyl-
quecksilber-halogenid
in Äthanol von 78°

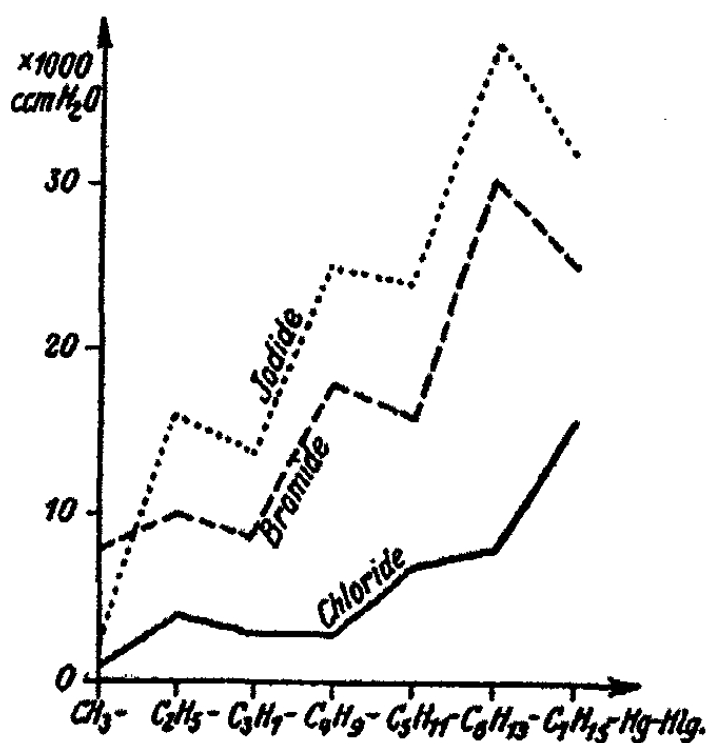


Kurve 3
Löslichkeit von je 1 g n-Alkyl-quecksilber-halogenid
in Chloroform von 18°

Man müßte im übrigen erwarten, daß die Löslichkeit der Halogenide in organischen Lösungsmitteln immer mehr zunehme, je länger die Kohlenstoff-kette, also je „organischer“ die Molekel wird. Im ganzen müßten also die Kurven fallen. Denkt man sich zur Beurteilung zwischen je zwei aufeinanderfolgenden Kurvenwerten einen Mittelwerts-punkt, dann ist eine fallende Tendenz einer so gewonnenen Mittelwerts-kurve allenfalls bei den Bromiden und Jodiden des Kurvenblattes 2 festzustellen. In zimmerwarmem Alkohol und Chloroform ist (Kurve 1 und 3) vom Propyl-körper an im Gegenteil sogar fast

stets eine immer geringer werdende Löslichkeit festzustellen. Daß übrigens die Anfangsglieder Unregelmäßigkeiten zeigen, ist nicht überraschend.

Im Wasser lösen sich die Alkyl-quecksilber-halogenide äußerst wenig. Für quantitative Löslichkeitsbestimmungen ist sehr erschwerend, daß sie mit Wasserdämpfen flüchtig sind. Zur exakten Messung der Desinfektionskraft war es aber natürlich nötig zu wissen, welche Konzentrationen gesättigte wäßrige Lösungen der Halogenide haben. Zur Bestimmung der Löslichkeit bei 100° verfahren wir in der Weise, daß wir zu seiner gewogenen,



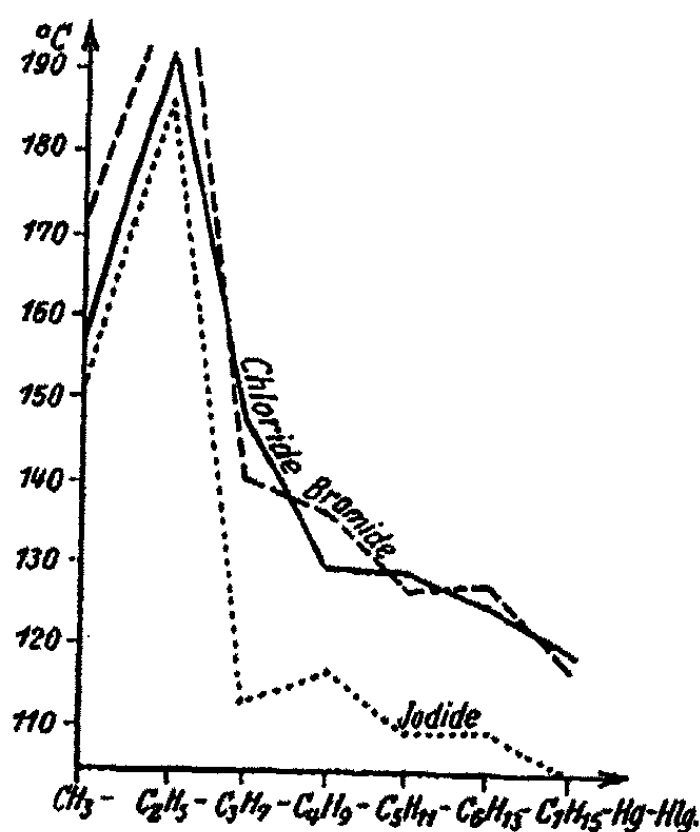
Kurve 4

Löslichkeit von je 1 g n-Alkyl-quecksilber-halogenid
in Wasser von 100°

geringen Substanzmenge kleine Wassermengen durch den Kühler gaben und den Augenblick der Lösung beobachteten. So erhielten wir die Werte der Kurve 4, die wieder ein deutliches Alternieren zeigen. Die Glieder mit gerader Kohlenstoffzahl lösen sich immer schwerer als die mit ungerader. Nur bei der Kurve der Chloride ist das nicht so deutlich. Im ganzen nimmt die Wasserlöslichkeit regelmäßig ab, je geringer der Einfluß der hydrophilen Quecksilber-Halogen-Gruppe auf das Gesamtmolekül wird.

Die Schmelzpunkte der Stoffe sind im Kurvenblatt 5 zusammengestellt. Auch hier tritt, zumal im Anfang beim Methyl-

und Äthylkörper, das Alternieren stark zutage, verwischt sich dann bei den höheren Gliedern besonders in der Chlorid- und Bromidreihe mehr und mehr.



Kurve 5
Schmelzpunkte der n-Alkyl-quecksilber-halogenide

Merkwürdigerweise scheint nach den bisherigen Versuchen auch eine Eigenschaft der Alkyl-quecksilber-halogenide zu alternieren, bei der es sich nicht um den festen Aggregatzustand oder das System Fest-Flüssig handelt; das ist die Desinfektionskraft der Lösungen. Rein qualitativ zeigte sich¹⁵⁾, daß die höheren Glieder der Reihe viel weniger wirksam als die niederen sind; und daß die Chloride am besten, die Bromide etwas und die Jodide kaum noch Desinfektionskraft besitzen. Zu etwas exakteren Messungen stellten wir uns gesättigte Halogenid-Lösungen her, indem wir heiß gesättigte Lösungen auf Zimmertemperatur abkühlten und entsprechende Mengen abpipettierten. Wenn man mit Staphylokokken getränkte Leinenläppchen mit diesen Halogenid-Lösungen stehen

¹⁵⁾ Für die freundliche, sachgemäße Durchführung dieser vorläufigen Prüfungen danken wir Frl. Priv.-Doz. Dr. Meissner im Hygienischen Institute der Universität Breslau bestens. Sie wird ausführlich anderen Ortes darüber berichten.

läßt, die Lämpchen nur mit Wasser auswäscht und dann in Bouillon überführt, dann beobachtet man, daß alle Substanzen der Reihe — mit Ausnahme der Heptyl- und Naphthyl-Verbindungen — eine stark entwicklungshemmende Wirkung auf die Bakterien ausüben. Das bedeutet aber noch nicht, daß die Staphylokokken in der Einwirkungszeit wirklich abgetötet sind.

Klare Versuchsergebnisse über diese Fragen wurden erst erhalten, als die Lösungen mit den infizierten Lämpchen 15 Min. in Berührung gelassen, dann zur Vernichtung des zu prüfenden Stoffes 3 Minuten mit Ammonium-sulfid-Lösung ausgewaschen, zwischen Filtrierpapier getrocknet und schließlich mit destilliertem Wasser nachgespült wurden. Nur durch Ammonium-sulfid-Lösung sind anscheinend die minimalen Spuren der Alkyl-quecksilber-halogenide von den Bakterien nach einer bestimmten Einwirkungszeit wieder zu entfernen; Versuche mit Alkohol oder Ligroin ergaben kein eindeutiges Ergebnis.

Nach der Ammonium-sulfid-Behandlung wurden die Leinenlämpchen in Bouillon übertragen; es zeigte sich nun, daß in den Versuchen, wo mit Äthyl-, Butyl- und Hexyl-quecksilberchlorid-Lösungen gearbeitet worden war, die Bakterienkulturen durch die viertelstündige Einwirkung keineswegs abgetötet sind; denn es setzte sofort oder sehr bald ein Weiterwachstum ein. Dagegen konnte man erst nach 10 Tagen wieder Staphylokokken in den Röhrchen beobachten, die mit Methyl-, Propyl- oder Amyl-quecksilberchlorid desinfizierte Bakterienkulturen enthielten. Methyl- und Propyl-quecksilberbromid hatten bei weitem keine so gute, aber doch eine deutlich größere Desinfektionswirkung als die Äthyl- und Butyl-quecksilber-bromide.

Diese Versuche können nur als Vorversuche gewertet werden. Eine eingehende bakteriologische Untersuchung wird diese interessanten Erscheinungen weiter klären müssen. Auch sind Versuche über eine Anwendung der Präparate in der Praxis im Gange.

III. Eine neue Methode zur Gewinnung der freien organischen Quecksilber-basen

Wir haben gesehen, daß sich das Halogen aus dem n-Alkyl-quecksilber-halogeniden verhältnismäßig leicht durch Ätzalkalien

abspalten läßt. Es erschien uns deshalb möglich, auf diesem Wege zu den freien Basen zu gelangen und sie auch in kristallisiertem Zustande zu erhalten. Krystallin war früher nur ein höheres Glied der Kette, das n-Octyl-quecksilber-hydroxyd von Eichler¹⁶⁾, durch Abspaltung des Halogens mit Silberoxyd erhalten worden.

Die Anfangsglieder der Reihe waren nur in Lösung und im Falle des Äthyl-Körpers als Öl bekannt. Seidel¹⁷⁾ hatte Methyl- und Äthyl-quecksilber-hydroxyd-Lösungen mit Kaliumpermanganat dargestellt. Hein und Meininger¹⁸⁾ gewannen später mit Silberoxyd aus Methyl- und Äthyl-quecksilber-jodid Lösungen der Basen für ihre Leitfähigkeitsmessungen. Dünhaupt¹⁹⁾ spaltete das Halogen aus Äthyl-quecksilber-chlorid mit Silberoxyd ab, dunstete die Lösung bei Unterdruck ein und erhielt ein Öl, dessen Eigenschaften er aber schon sehr zutreffend beschreibt.

Auch aus dem Äthyl-quecksilber-jodid gewann Bredig¹⁷⁾ nur eine unreine, ölige Base, deren Leitfähigkeit in Wasser er maß. Wie wir feststellten, ist das Äthyl-quecksilber-hydroxyd als der zersetzlichste Körper der Reihe nach diesem Verfahren wirklich nur als Öl zu erhalten. Selbst bei den anderen Basen der Reihe ist die Verwendung von Silberoxyd zur Darstellung nicht sehr zweckmäßig. Spuren von Silber, bzw. Silberoxyd in sonst nicht wahrnehmbarer Menge üben auf die freien Basen einen zersetzenden Einfluß aus. Geht man noch dazu von den Jodiden aus, so ist es außerdem noch schwierig, das Silberjodid zu entfernen, das infolge seiner Alkohol-löslichkeit beim Umlösen in Spuren bleibt und für die Krystallisationsfähigkeit der Basen sehr schädlich ist. Übrigens bewirkten auch winzige Quecksilbertröpfchen einen weitgehenden Zerfall, es ist also nicht verwunderlich, daß die früheren Autoren die Basen nur als Öle in Händen hatten.

Aber der Methylkörper ist trotz allem vor 6 Jahren auf diese Weise in festen, wenn auch noch unreinem Zustande erhalten worden. Es gelang Cannon Sneed und Maynard¹⁹⁾

¹⁶⁾ F. Hein u. H. Meininger, Z. f. anorg. u. allg. Chem. 145, 95 (1925).

¹⁷⁾ G. Bredig, Z. f. physik. Chem. 18, 808 (1894).

¹⁸⁾ M. Cannon Sneed und J. L. Maynard, Journ. Amer. Chem. Soc. 44, 2942 (1922).

ihn aus der mit Silber-oxyd geschüttelten methylalkoholischen Lösung des Jodides mit Äther auszufällen. Enklaar⁵⁾ bekam anscheinend ebenso das Methyl-quecksilber-hydroxyd, ohne eine nähere Angabe über seine Abscheidung zu machen. Wöhler und Roth¹⁹⁾ erhielten die Base durch Eindunsten der Lösung bei Unterdruck.

In der neuesten Arbeit über die Darstellung des krystallisierten Methyl-quecksilber-hydroxyds haben Hinkel und Angel⁹⁾ die ölige Base durch Lösen in einem Gemisch von Äthanol und Chlorbenzol und Abdunsten des Alkohols bei Unterdruck in reinerer Form erhalten. Ihr Präparat schmilzt 10° höher als das von Enklaar. Über seinen Schmelzpunkt erhitzt, soll es explosiv sein. Gerade diese Untersuchung, die ziemlich gleichzeitig mit unserer Arbeit ausgeführt wurde, und deren Ergebnisse wir beim Nacharbeiten bestätigen konnten, zeigt, wie unmöglich es trotz aller Bemühungen ist, reine Basen auf dem bisher beschrittenen Wege herzustellen. Das Methyl-quecksilber-hydroxyd z. B. schmilzt in Wirklichkeit um 30° höher, und von einem „Detonieren“ ist keine Rede.

Ätzalkalien zur Abspaltung des Halogens zu verwenden, schien zuerst bedenklich. Wohl ist das Verfahren bei verschiedenen anderen Alkyl-metall-halogeniden mit Erfolg benutzt worden^{18, 20)}; ob aber die weniger beständigen Quecksilber-verbindungen dabei standhalten würden, war zweifelhaft. Nach mancherlei Mißerfolgen fanden wir, daß 40-prozent. methylalkoholische Kalilauge bei 80° dafür geeignet ist. Als Krystallisationsmittel benutzten wir schließlich Pyridin; Wasser und Alkohol lösen viel zu stark. Wir verfahren wie folgt, wobei im Durchschnitt 50% der berechneten Ausbeute erhalten wurde.

n-Alkyl-quecksilber-bromid wird mit der dreifachen Menge 40-prozent. methyl-alkoholischer Kalilauge 15—30 Minuten auf dem Wasserbade erwärmt, so daß sich alles Bromid umsetzt. Man erkennt dies an der völligen Schwarzfärbung des Niederschlages. Durch geringe Zersetzung entsteht metallisches Quecksilber. Dann saugt man von dem gebildeten Kalium-bromid

¹⁹⁾ L. Wöhler u. J. F. Roth, Chem.-Ztg. 50, 782 (1926).

²⁰⁾ a) J. Shukoff, Ber. 38, 2691 (1905). b) E. Krause u. E. Pohland, Ber. 55, 1288 (1922).

und den Zersetzungsstoffen in der Wärme ab und gibt etwas Wasser zu der methyl-alkoholischen Lösung. Nun wird bei 60° bei Unterdruck eingeeengt, wobei sich die Base als Öl unter der Kalilauge abscheidet. Diese Trennung wird durch den empfohlenen Zusatz von etwas Wasser außerordentlich erleichtert, so daß dieser Kunstgriff bestens empfohlen sei. Die Lauge wird abgetrennt. Das Öl erstarrt dann meist beim Kühlen mit Eis und Kochsalz. Man nimmt das Rohprodukt mit Pyridin auf, erwärmt auf 60—80°, wobei unter Umständen noch etwas Kalilauge als schwerere Schicht am Boden bleibt, filtriert durch eine Glasfritte von etwas noch vorhandenem Quecksilber ab und dampft bei Unterdruck im Claisen-Kolben zur Trockene. Die meist in langen Nadeln krystallisierten Basen kann man noch einmal mit frischem Pyridin genau so behandeln. Schließlich wird die Krystallmasse zur Entfernung anhaftenden Pyridins mit absolutem Äther durchgeschüttelt. Sollte aus Pyridin ein Öl kommen, wie das bei manchen Stoffen der Fall ist, so muß man so viel Äther nehmen, daß Lösung eintritt; beim Wegdunsten des Lösungsmittels bei Unterdruck in der Kälte bekommt man auch in solchen Fällen schöne Kristalle.

Die allgemeine Anwendbarkeit der Methode wurde dadurch erprobt, daß außer dem Methyl- bis n-Heptyl-quecksilber-hydroxyd noch das n-Cetyl-quecksilber-hydroxyd dargestellt und auch aromatische Quecksilberbasen, so z. B. das Phenyl-quecksilber-hydroxyd und das noch unbekannte α -Naphthyl-quecksilber-hydroxyd gewonnen wurden.

Die Anfangsglieder der aliphatischen Alkyl-quecksilber-basen zeigen eine ganz besonders geringe Krystallisationsfähigkeit. Sie zerfließen an feuchter Luft und auch im Phosphor-pentoxyd-Exsiccator, lassen sich aber gut in Glasschliff-Flaschen aufbewahren. Es scheint also für ihre Haltbarkeit wichtig, daß der Luftraum über ihnen mit ihrem eigenen Dampfe gesättigt ist. Die Löslichkeiten in Methanol, Äthanol und Äther sind annähernd gleich und sehr groß. Löslich sind sie auch in den meisten anderen organischen Lösungsmitteln. Die Wasserlöslichkeit fällt sehr stark mit der wachsenden Kohlenstoffkette, so daß die Heptyl-base nur noch wenig, und die Cetyl-base überhaupt nicht in Wasser löslich ist. Die äthyl-alkoholischen

Base-Lösungen zersetzen sich unter Umständen, wie schon Dünhaupt¹⁰⁾ fand.

Die Lösungen reagieren gegen Lackmus, Methyl-orange und Methyl-rot alkalisch, gegen Phenol-phthalein sauer.¹⁰⁾ Man kann die Basen z. B. glatt mit Salzsäure und Methyl-rot als Indikator titrieren. Regelmäßigkeiten, die wir in den Schmelzpunktskurven der Halogenide dieser Reihe feststellen konnten, treten bei den Basen nicht klar zutage. Die Methyl-Verbindung setzt mit sehr hohem Schmelzpunkte ein und bis zur Amyl-base fällt der Schmelzpunkt, um dann wieder langsam zu steigen. Der Äthyl-Körper fällt aus der Reihe heraus. Das Äthyl-quecksilber-hydroxyd schmilzt ebenso auffallend niedrig, wie die Äthyl-quecksilber-halogenide hoch schmelzen.

Auf der Haut erzeugen die Basen schwere Ätzwunden, die unter Umständen zur Eiterung führen und vor allem schwer vernarben. Die Inkubationszeit beträgt etwa 6 Stunden; dann sieht man rote Flecken, an deren Stelle während der nächsten 12 Stunden — das ist die schmerzhafteste Zeit — große Blasen entstehen. Die ätzende Wirkung der Basen nimmt mit steigender Kohlenstoffkette ab, so daß man bei sauberem und vorsichtigem Arbeiten unbedingt nur beim Umgehen mit dem Methyl-, Äthyl- und Propyl-Körper Gummihandschuhe benötigt. Die desinfizierende Wirkung der Basen ist geringer als die der Halogenide. Doch sind darüber die Versuche noch nicht abgeschlossen. Sicher ist nur, daß gleich konzentrierte Lösungen der Methyl-, Propyl- und Butyl-base viel wirksamer als die der Äthyl-base sind.

Der Geruch nimmt mit steigender Kohlenstoffanzahl ab, bei den Anfangsgliedern bis etwa zur Butyl-base ist er widerlich süß und erregt Übelkeit. Der Gestank der Äthyl-base ist am ekelhaftesten.

Die Analyse wurde wie bei den Halogeniden ausgeführt. Zur Kontrolle wurde noch das Quecksilber bestimmt, wozu die Base in einem Kölbchen mit eingeschliffenem Steigrohr in Wasser gelöst und durch halbstündiges Kochen mit Königswasser zerstört wurde. Das Mercuri-sulfid wurde dann aus alkalischer Lösung gefällt.²¹⁾ Dabei ist zu beachten, daß man

²¹⁾ Siehe dazu A. Strecker u. W. Scharfenberg, Ber. 38, 3867 (1905).

namentlich bei den höheren Gliedern lange genug mit Königswasser behandelt, da man sonst zu kleine Quecksilberwerte erhält. Auf diese Weise ließen sich die Analysen der Basen trotz ihrer Luftempfindlichkeit mit genügender Genauigkeit durchführen, wenn auch die Fehlergrenzen etwas weiter gezogen werden mußten.

Abschließend könnte man nach allem bisher Gesagten vielleicht zunächst meinen, daß das Äthyl-quecksilber-hydroxyd in seinen Eigenschaften aus der Reihe herausfällt. Es krystallisiert am schwersten, hat den tiefsten Schmelzpunkt, den stärksten Geruch und auffallend geringe Desinfektionswirkung. Doch werden wir auf diesen Punkt noch zurückkommen müssen. Im übrigen kann man an den charakteristischen Eigenschaften der Basen kein deutliches Alternieren erkennen. Man beobachtet nur ein Abklingen mit wachsender Kohlenstoffkette.

IV. Messung

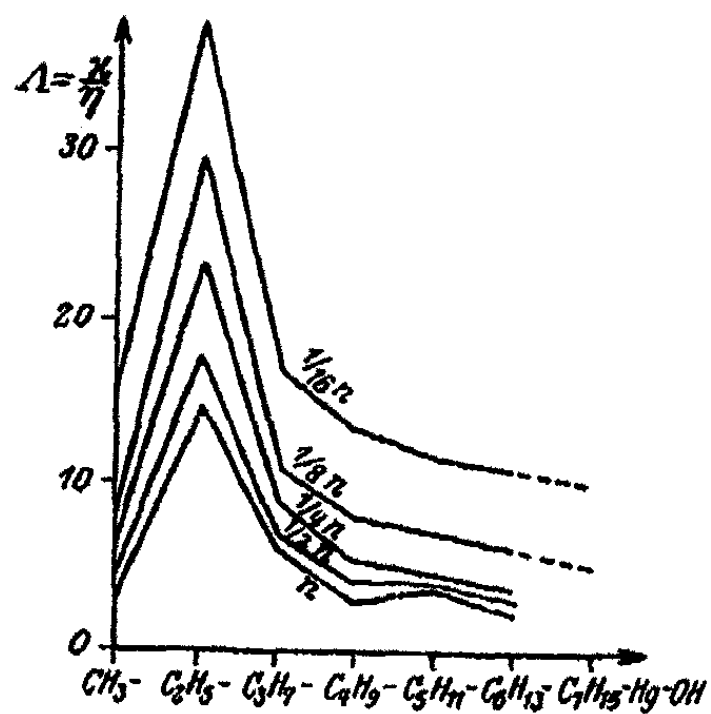
der Leitfähigkeit der n-Alkyl-quecksilber-hydroxyde

Da es zum ersten Male geglückt war, die Alkyl-quecksilber-basen rein zu isolieren, erschien es wichtig, ihre molekulare Leitfähigkeit in Wasser und in einem nichtwässrigen Lösungsmittel möglichst genau zu ermitteln. Die Basen sind an sich sehr schwach, viel schwächer als man denken sollte und auch gedacht hat. Aber die Leitfähigkeitsbestimmungen lassen sich mit ihnen sehr genau durchführen, zumal die Gefahr der Carbonatbildung sehr gering ist.

Von vornherein ließ sich folgendes vermuten: je größer der negativ einwertige Alkylrest wird, um so geringer wird seine Ladungs-Dichte und seine abstoßende Wirkung auf das Hydroxyl. Also müßte die Dissoziation mit Längerwerden der Kohlenstoffkette und damit auch die molekulare Leitfähigkeit abnehmen. Außerdem werden natürlich die Wanderungsgeschwindigkeiten der Alkyl-quecksilber-ionen immer geringer, je größer diese werden, so daß die Leitfähigkeit auch deshalb sich verkleinern müßte.

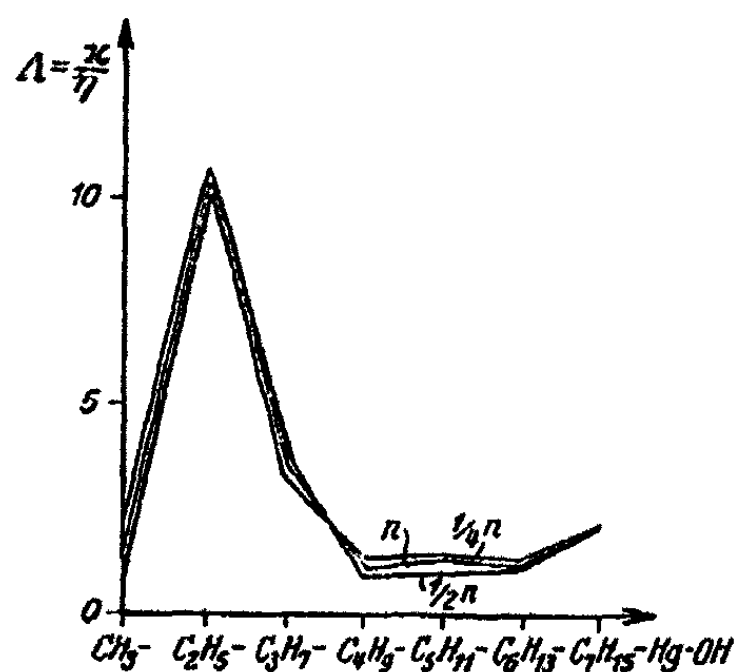
Wenn wir vom Methyl-quecksilber-hydroxyd, das eine sehr geringe Leitfähigkeit besitzt, absehen, wird unsere Überlegung auch wirklich durch den zuerst sehr erheblichen, dann allmählichen Abfall der Leitfähigkeitskurven in wässriger Lösung

gut bestätigt (Kurve 6). Betrachten wir aber die Leitfähigkeit der Basen in Methanol, so finden wir zwar anfangs einen ganz



Kurve 6

Änderung der molekularen Leitfähigkeit der n-Alkyl-quecksilber-basen in Wasser mit wachsendem Kohlenstoffgehalt
[Ausgangslösung $\sim 1/100$ n.; verschiedene Verdünnungen; 25 °]



Kurve 7

Änderung der molekularen Leitfähigkeit der n-Alkyl-quecksilber-basen in Methanol mit wachsendem Kohlenstoffgehalt
[Ausgangslösung $\sim 1/100$ n.; verschiedene Verdünnungen; 25 °]

ähnlichen Verlauf bis zum Hexyl-Körper, dann aber beim Heptyl-Körper eine deutliche Zunahme der Leitfähigkeit (Kurve 7).

Wie man aus der Leitfähigkeitsmessung des n-Cetyl-quecksilberhydroxyds schließen kann, würde die Schaulinie ungefähr unter dem gleichen Winkel auch weiter ansteigen. Vielleicht kann man sich vorstellen, daß die Alkyl-quecksilber-ionen, je „organischer“ sie gebaut sind, um so schneller durch den Alkohol zu wandern vermögen. Das wäre ein Faktor, der wieder eine Vergrößerung der molekularen Leitfähigkeit bei den höheren Gliedern hervorrufen könnte.²²⁾

Daß ein Alternieren auftreten würde, konnte man von vornherein nicht annehmen. Dieser Wechsel physikalischer Eigenschaften bei organischen Verbindungen mit steigender Kohlenstoffanzahl ist bisher immer nur als eine Erscheinung der festen Phase beobachtet worden. Außerdem ist der Einfluß der Hydroxylgruppe auf alle Eigenschaften der n-Alkyl-quecksilberbasen, wie wir ja schon sahen, so überwiegend, daß dadurch sogar ein Alternieren der Eigenschaften des festen Körpers bis auf ein geringes Schwanken der Löslichkeiten verhindert wird.

Man könnte über die Frage, ob in dieser Reihe der Methyl- oder der Äthyl-Stoff Anomalien zeigt, zweifelhaft sein. Nach Schmelzpunkt, Geruch und Desinfektionsvermögen ist man zunächst ja geneigt, von einem Herausfallen des Äthyl-Körpers zu sprechen. Beim Betrachten der Leitfähigkeitskurve erscheint es aber richtiger, von einer Anomalie des Methyl-quecksilberhydroxyds zu reden. Diese Ansicht läßt sich auch ganz schön mit folgender Tatsache und Überlegung in Einklang bringen.

Die Methyl-base kristallisiert gut, die Äthyl-base sehr schlecht; dann nimmt die Krystallisationsfähigkeit langsam bis zur n-Amyl-base zu, um bei der n-Hexyl- und n-Heptyl-base wieder gut zu sein. Man könnte sich vielleicht vorstellen, daß Krystallisationsfähigkeit und elektrolytische Dissoziation in dem Sinne zusammenhängen, daß erstere um so geringer ist, je größer der zweite Faktor wird. Die Methyl-base steht so außerhalb mit ihrer Krystallisationsfähigkeit, daß es wahrscheinlich richtiger ist, aus der Leitfähigkeitskurve lieber ihre

²²⁾ Zur Frage der Beeinflussung der Dissoziation von Säuren und Basen in alkoholischer Lösung, s. auch L. Michaelis u. M. Mizutani, Z. physik. Chem. 116, 185 (1925), und M. Mizutani, Z. physik. Chem. 116, 858 (1925).

Sonderstellung abzuleiten. Mit der Äthyl-Verbindung beginnt dann eine gewisse Gesetzmäßigkeit.

Vergleicht man weiterhin die Leitfähigkeit der einzelnen Basen bei den verschiedenen Verdünnungen miteinander, so ergibt sich für jede Verdünnung dasselbe Kurvenbild, also ein steiler Anstieg vom Methyl- zum Äthyl-Körper und dann ein langsames Abfallen der Werte mit zunehmender Anzahl der Kohlenstoffatome. Mit wachsender Verdünnung wird also die molare Leitfähigkeit gesetzmäßig größer; wie man noch deutlicher sieht, wenn man auf der Ordinate wieder die Λ -Werte, auf der Abszisse aber die gemessenen Verdünnungen als Bruchteile η einträgt. Solche Kurvenbilder sind aus Gründen der Raumersparnis weggeblieben.²³⁾

Früher ist von Bredig¹⁷⁾ die Leitfähigkeit des Äthyl-quecksilber-hydroxyds und von Hein und Meininger¹⁸⁾ die des Methyl- und Äthyl-hydroxyds schon einmal gemessen worden. Wir erhielten ähnliche Werte wie Bredig, der aber nach seinen eigenen Angaben keine reine Basenlösung in Händen hatte und nur das erstemal feststellte, daß diese Alkyl-quecksilber-basen nicht so stark wären, wie man angenommen hatte.

Nach Hein und Meininger ist im Gegensatze zu unseren Messungen die Methyl-base etwas stärker dissoziiert als die Äthyl-base. Zur Sicherheit haben wir uns deshalb genau nach den Angaben Hein und Meiningers zunächst Lösungen von Methyl- und Äthyl-, dann auch von den anderen Quecksilber-hydroxyden bis zur n-Heptyl-Verbindung aus den entsprechenden n-Alkyl-quecksilber-jodiden durch Abspaltung des Halogens mit Silber-oxyd dargestellt. Durch Titration mit Salzsäure wurde der Basengehalt dieser Lösungen bestimmt, und dann ihre Leitfähigkeit gemessen. Sie war etwas geringer als wir sie bei den Lösungen fanden, die wir aus krystallisiertem Hydroxyde bereitet hatten. Besonders beim Methyl-Körper war das auffallend. Aber im übrigen ergaben auch diese Messungen eine größere Leitfähigkeit des Äthyl- gegenüber dem Methyl-Körper. Bei den höheren Gliedern traten Ano-

²³⁾ Wegen dieser und anderer Einzelheiten siehe K. R. Jacobi, Diss. Breslau 1923.

malien auf, deren Ursache wohl die geringere Reinheit der Basen-Lösungen war. Aus diesem Grunde untersuchten wir auch nicht erst die Leitfähigkeit methyl-alkoholischer, nach demselben Verfahren hergestellter Lösungen der Hydroxyde.

Nach allem ergab sich also einwandfrei, daß die molare Leitfähigkeit des Methyl-quecksilber-hydroxyds erheblich geringer ist als die der Äthyl-Verbindung.

V. Über das Verhalten der n-Alkyl-quecksilber-hydroxyde gegen schwache Säuren

Von den Salzen der n-Alkyl-quecksilber-basen sind bisher fast nur die Halogenide bekannt gewesen. Um aber z. B. die Dissoziationskonstanten der Basen zu errechnen, wäre es unbedingt nötig, einigermaßen lösliche Salze in Händen zu haben und deren Leitfähigkeit zu messen. Es hatte außerdem ein besonderes Interesse, die Reihe der Cyanide darzustellen. Durch die Benutzung des Methyl-quecksilber-hydroxyds als Reagens auf die beiden möglichen Formen der Blausäure durch Enklaar⁵⁾ sind ja gerade neue Isolierungsversuche der Basen, und auch die vorliegende Untersuchung, angeregt worden.

Enklaar hatte aus Methyl-quecksilber-hydroxyd mit gewöhnlicher, flüssiger Blausäure ein bei 90° schmelzendes Methyl-quecksilber-hydroxyd erhalten. Aus einer Blausäure, die er sich aus Silbercyanid und Schwefelwasserstoff hergestellt hatte, gewann er dagegen ein bei 60° schmelzendes Cyanid. Diese Feststellungen machte er mit einigen Milligramm Substanz, und wie wir jetzt wissen, ausgehend von sehr wenig sauberem Hydroxyd.

Nun hatte man bisher angenommen, daß die gewöhnliche, stabile Blausäure im wesentlichen Formonitril $\text{H}-\text{C}\equiv\text{N}$ sei, wie es Meyer und Hopff²⁴⁾ in ihrer Arbeit über die Fraktionierung der Blausäure sehr wahrscheinlich gemacht haben. Aber Enklaar hält die gewöhnliche, flüssige Blausäure für eine stabile Iso-nitril-Form. Er vermutet nur, daß der Wasserstoff in ihr gleicherweise am Kohlenstoff wie am Stickstoff gebunden sei. Seinem hochschmelzenden Methyl-quecksilbercyanid gibt er also die Formel $\text{CH}_3\cdot\text{Hg}\cdot\text{N}=\text{C}$.

²⁴⁾ K. H. Meyer u. H. Hopff, Ber. 54, 1709 (1921).

Die älteren Autoren²⁵⁾ waren meist geneigt, der aus Schwermetall-Salzen gewonnenen Blausäure eine instabile Iso-Form zuzuschreiben. Enklaar hält aber gerade diese Blausäure für das Formonitril und formuliert mithin sein niedrig schmelzendes Cyanid als $\text{CH}_3 \cdot \text{Hg} \cdot \text{C} \equiv \text{N}$.

Nun haben Wöhler und Roth die Enklaarschen Blausäureformen zunächst einmal wieder vertauscht. Nach ihrer Meinung erhält also die instabile, aus Schwermetallsalzen gewonnene Säure die Iso-nitril-, die stabile, gewöhnliche aber wieder die Formonitril-Struktur. Sie arbeiteten im Rahmen anderer Untersuchungen Enklaars Angaben auch experimentell, aber mit unklarem Ergebnisse, nach. Sie glauben allerdings, das niedrig schmelzende Cyanid einmal aus der instabilen Säure rein erhalten zu haben. Weil im übrigen ihre Cyanide unscharf sinterten oder schmolzen, nahmen auch sie an, daß sie zwei verschiedene Salze des Cyanwasserstoffs mit der Methyl-quecksilber-base in Händen hätten.

In allerneuester Zeit haben nun Coates, Hinkel und Angel²⁶⁾ die Versuche von Enklaar erneut einer Nachprüfung unterzogen. Sie stellten fest, daß die angeblich verschiedenen Cyanide ihren Ursprung in der Unreinheit des zur Darstellung benützten Methyl-quecksilber-hydroxyds gehabt haben. Es ist gleichgültig, ob man die Base mit Blausäure aus Leicht- oder Schwermetall-cyanid umsetzt. Genau zu dem gleichen Ergebnisse führte unsere Untersuchung, die mit der eben genannten englischen gleichzeitig durchgeführt wurde und sie bestätigt.

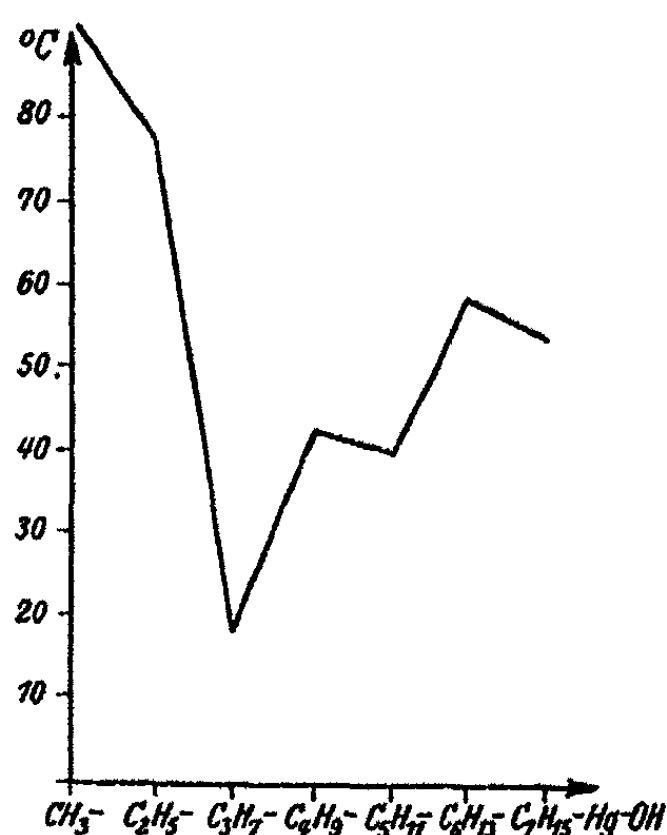
Uns interessierte aber nicht nur, das Verhalten der Basen gegen Blausäure zu studieren, sondern überhaupt ihre Salzbildung mit schwachen, und zu Vergleichszwecken auch mit einigen starken Säuren, wie mit Salpeter- und Schwefelsäure zu untersuchen. Außerdem wollten wir feststellen, ob auch bei diesen Salzen ein Alternieren der Eigenschaften auftritt,

²⁵⁾ Siehe dazu: A. Gautier, Ann. Chem. 146, 121 (1868); H. Guille-mard, Compt. rend. 144, 326 (1907); H. Guille-mard, Bull. Soc. chim. France [4] 1, 530 (1907); F. Kaufler u. C. Pommeranz, Monatsb. d. Chem. 22, 492 (1901).

²⁶⁾ I. C. Coates, L. E. Hinkel u. Th. H. Angel, Journ. Chem. Soc. London 540 (1928).

ob die Anfangsglieder eine Sonderstellung einnahmen usf. Es erschien uns auch denkbar, daß bloß das Methyl-quecksilber-hydroxyd, aber nicht die höheren Basen ein krystallisierendes Salz mit Essigsäure oder Cyanwasserstoff bildet. Es zeigte sich zunächst, daß alle Quecksilber-basen mit Blausäure wohl definierte, schön krystallisierende, beständige Cyanide geben, die in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln — Alkohol, Äther, Ligroin, Benzol und Chlorform — gut löslich sind. Die Löslichkeit steigt mit zunehmender Kohlenstoffkette. Auch in Wasser sind sie, besonders die Anfangsglieder, gut löslich. Man krystallisiert daher das Methyl- und Äthyl-quecksilber-cyanid am besten aus Wasser um und benutzt bei den folgenden Cyaniden Wasser-Methanol-Gemische, deren Methanol-Gehalt mit steigender Kohlenstoffkette wächst.

Auch hier zeigt sich (Kurve 8), und zwar noch deutlicher als bei den Halogeniden, ein Alternieren, dergestalt, daß



Kurve 8

Schmelzpunkte der n-Alkyl-quecksilber-cyanide

die Stoffe mit gerader Kohlenstoffzahl höher schmelzen als die benachbarten mit ungerader. Nur die Methyl-Verbindung fällt heraus. Bemerkenswert ist, daß — abgesehen von den

beiden ersten Gliedern — die Kurve mit steigender Kohlenstoffanzahl steigt, während sie bei den Halogeniden fällt.

Gegen Mineralsäuren sind die Cyanide nicht beständig; sie zerfallen unter Bildung der entsprechenden Salze und freier Blausäure.

In diesem Zusammenhange prüften wir nun in erweitertem Maßstabe die Angaben von Enklaar. Da die Blausäure mit allen Alkyl-quecksilber-basen beständige Salze bildet, so erschien es möglich, von der einen oder anderen Base zwei isomere Cyanide zu erhalten, die infolge größeren Schmelzpunkts-Intervalls leichter zu isolieren wären, und die Existenz zweier Blausäuren bewiesen hätten. Alle Versuche ergaben aber eindeutig, daß es einerlei ist, ob man von flüssiger Blausäure ausgeht, die aus Natrium-cyanid oder aus Kalium-ferro-cyanid und Schwefelsäure bereitet wurde, oder ob man gasförmige Blausäure benutzt, die aus Silber- oder Quecksilber-cyanid mit Schwefelwasserstoff hergestellt ist. Die so auf verschiedenem Wege erhaltenen Cyanide zeigen stets denselben Schmelzpunkt; auch ihre Mischschmelzpunkte zeigen keine Depression. Ohne Zweifel ist daher die Beobachtung zweier Alkyl-quecksilber-cyanide durch Enklaar nur auf Anwesenheit von Fremdstoffen in den Basen zurückzuführen.

Ebenso wie die n-Alkyl-quecksilber-basen in ihrer ganzen Reihe beständige Cyanide bilden können, vermögen sie auch sämtlich mit Essigsäure leicht darstellbare Acetate zu bilden. Bei der Darstellung der Acetate wurde zunächst versucht, nach der Abspaltung des Broms aus den Alkyl-quecksilber-bromiden mit starker Kalilauge aus den so erhaltenen Roh-basenlösungen nach Abdampfen des Methanols die Acetate direkt durch Essigsäure zu fällen und aus den wäßrigen Lösungen auszuäthern. Wegen der großen Löslichkeit in Wasser gelingt es aber nicht, namentlich bei niederen Gliedern, die Salze quantitativ zu fassen. Ebensowenig hatte es Erfolg, die mit Essigsäure neutralisierten Roh-basenlösungen einzudampfen und dann mit irgendeinem Lösungsmittel, z. B. Alkohol, die Acetate aus der Salzmasse zu extrahieren. Man erhält so stets kalium-acetat-haltige Produkte. Daher erwies es sich als nötig, entweder von den festen Basen auszugehen, oder die nach Aufnehmen in Pyridin von der Kalilauge ge-

K

u.
de
A
le.
li
e.
n
ia
reer
A
di
e
h
i
e
a
,
io

trennten Basen nach Wegdampfen des Pyridins, wie früher in Teil III beschrieben wurde, in methyl-alkoholischer Lösung zu verwenden. Die Ausbeuten sind dabei quantitativ.

Die Acetate sind weiße, gut krystallisierende Verbindungen, die sich in organischen Lösungsmitteln leicht lösen. In Wasser ist die Löslichkeit noch größer als bei den Cyaniden; aus den wäßrigen Lösungen fällt Salzsäure und Schwefelsäure die entsprechenden Mineralsalze aus. Die Schmelzpunkte der Acetate zeigen kein Alternieren mehr, bestätigen aber die Sonderstellung des Methylkörpers, der um 50° höher schmilzt. Die Alkyl-quecksilber-acetate haben namentlich in den Anfangsgliedern einen widerlich unangenehmen und durchdringenden Geruch; auf der Haut bewirken sie dieselben schweren Verätzungen wie die freien Basen selbst.

Schließlich seien noch kurz die für vergleichende Versuche dargestellten n-Alkyl-quecksilber-nitrate und n-Alkyl-quecksilber-sulfate beschrieben, über die noch sehr wenig bekannt ist. Als Darstellungsweise erwies sich die bei den n-Alkyl-quecksilber-acetaten angegebene Methode der Neutralisation der freien Basen als die zweckmäßigste.

Die Alkyl-quecksilber-nitrate bilden mit Ausnahme des Methyl-quecksilber-nitrats nach dem Eindunsten der alkoholischen Lösung bei Unterdruck talgartige Substanzen, die nur sehr schwer nach Anreiben mit wenig Wasser als Prismen krystallisieren, bei längerem Stehen an der Luft aber wieder zu einem Öl zerfließen. Das Methyl-quecksilber-nitrat krystallisiert leicht. Die Löslichkeiten sind denen der Acetate ähnlich, die Löslichkeit in Wasser ist etwas geringer. Durch Salzsäure fallen aus den wäßrigen Lösungen die Chloride aus, die Zersetzungspunkte zeigen kein Alternieren, aber ein Herausfallen des Methylkörpers. Der Geruch ist in den niederen Gliedern unangenehm, in den höheren angenehm fruchtartig; auf der Haut bewirken sie Verätzungen leichterer Art als die Acetate.

Die n-Alkyl-quecksilber-sulfate sind gut krystallisierende Verbindungen. Sie sind in organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Ligroin und Benzol löslich. Die Löslichkeit in Wasser ist bei den Anfangsgliedern bis zum n-Amyl-Körper groß, um dann sehr schnell abzufallen. Salzsäure fällt aus den wäßrigen Lösungen die Chloride aus. Umgelöst werden die

Sulfate am besten aus Wasser, vom n-Amyl-Körper an aus Methyl-alkohol. Die Schmelzpunkte zeigen kein Alternieren, wohl aber wieder das Herausfallen des Methyl-Körpers. Schon 1—2° über dem Schmelzpunkte beginnt Zersetzung, die nach 10° Temperatursteigerung völlig beendet ist. In den Löslichkeiten zeigt sich wieder ein geringes Alternieren. Der Geruch ist unangenehm und verursacht Kopfschmerzen. Auf der Haut bewirken die Sulfate leichte Verätzungen, der Dampf greift die Augen an.

Experimenteller Teil

A. Alkyl-quecksilber-halogenide

Methyl-quecksilber-bromid

Aus 12 g Magnesium-Spänen in 300 ccm wasserfreiem Äther wurde im Verlaufe von einer halben Stunde mit 48 g Methyl-bromid eine Grignard-Lösung bereitet; sie wurde noch eine halbe Stunde auf dem Wasserbade erwärmt und dann über Glaswolle sorgfältig filtriert. Unter lebhaftem Umschütteln fügte man 200 g feinkrystallines Mercuri-bromid hinzu und kochte die ganze Suspension noch eine Stunde. Nach dem Abkühlen wurde ihre Zersetzung durch Zugabe von 20 ccm Wasser eingeleitet. Der Äther wurde dann abdestilliert, und die Zersetzung des Reaktionsproduktes mit überschüssigem Wasser beendet. Der entstandene Brei wurde abgesogen und zweimal mit 1-prozent. Salzsäure ausgekocht. Ausbeute 139 g = 94% d. Th. Aus Äthanol: weiße Blättchen. Beim Umlösen aller Halogenide hat man ungefähr 10% Verlust. Schmp.: 172° (k. Th.). Löslichkeit²⁷⁾: in Äthanol von 18°: 3,16, von 78°: 12,7; in Chloroform von 18°: 2,6; in Wasser von 18°: $0,72 \cdot 10^{-4}$, von 100°: $1,25 \cdot 10^{-4}$.

0,8286 g gaben 0,0504 g CO₂ und 0,0380 g H₂O.

Berechnet für CH₃BrHg:

Gefunden:

C	4,1
H	1,0

4,2%
1,1 „

²⁷⁾ Löslichkeit bedeutet hier immer die Anzahl g Substanz, die sich in 100 g Lösungsmittel lösen. Zu den Löslichkeitsbestimmungen der Halogenide wurden immer 0,01 g, zu denen der Basen 0,1 g Substanz eingewogen. Durch Zugabe der nötigen Menge Flüssigkeit wurden sie gelöst, wobei ein Verdampfen von Lösungsmitteln durch einen stark wirkenden Kühler vermieden wurde.

Methyl-quecksilber-chlorid

Zu 18 g Methyl-quecksilber-bromid in 200 ccm Äthanol wurden 29 ccm 40-prozent. methyl-alkoholischer Kalilauge gegeben, und die Lösung eine Viertelstunde auf dem Wasserbade erhitzt. Der entstandene gelbe Schlamm wurde nun filtriert, und die Lösung mit 2/n-Salzsäure neutralisiert. Nach Verdünnen mit ungefähr 2 Liter Wasser wurde abgesogen. Ausbeute: 7 g Rohprodukt, das einmal aus 70 ccm, zum zweiten Male aus 40 ccm Äthanol umgelöst wurde. Weiße Blättchen. Schmp.: 167° (k. Th.) [Literatur¹⁾: 170°]. Löslichkeit: in Äthanol von 18° : 4,2, von 78° : 15,8; in Chloroform von 18° : 3,7; in Wasser von 18° : $1,4 \cdot 10^{-4}$, von 100° : $10,0 \cdot 10^{-4}$.

0,1617 g gaben 0,0298 g CO_2 und 0,0251 g H_2O .

Berechnet für CH_3ClHg :		Gefunden:
C	4,8	4,9 %
H	1,2	1,7 „

Methyl-quecksilber-jodid

Wie eben beschrieben, wurde eine Lösung von Methyl-quecksilber-hydroxyd hergestellt und mit Jodwasserstoffsäure neutralisiert. Ausbeute: 17 g Rohprodukt, das aus 200 ccm Äthanol umgelöst wurde. Weiße Blättchen, die sich am Lichte gelb färben. Schmp.: 152° (k. Th.) [Literatur²⁾: 145°]. Löslichkeit: in Äthanol von 18° : 1,27, von 78° : 8,3; in Chloroform von 18° : 1,9; in Wasser von 18° : $2,0 \cdot 10^{-4}$, von 100° : $3,8 \cdot 10^{-4}$.

0,1207 g gaben 0,0148 g CO_2 und 0,0188 g H_2O .

Berechnet für CH_3JHg :		Gefunden:
C	8,5	8,8 %
H	0,9	1,3 „

Äthyl-quecksilber-bromid

12 g Magnesium-Späne in 200 ccm wasserfreiem Äther wurden mit 55 g Äthyl-bromid umgesetzt. Die Lösung wurde eine halbe Stunde gekocht, über Glaswolle filtriert, und dann 200 g Mercuri-bromid nach und nach hinzugegeben, so daß die heftig einsetzende Reaktion lebhaft im Gange blieb. Nach weiterem einstündigen Kochen und Zugabe von 20 ccm Wasser wurde der Äther abdestilliert; dann wurde die zurückbleibende

helle Masse mit Wasser völlig zersetzt, abfiltriert und das Zersetzungsprodukt zweimal mit 1-prozent. Salzsäure ausgekocht. Ausbeute: 140 g = 90% d. Th. Aus Äthanol: weiße Blättchen. Schmp.: 198° (k. Th.) [Literatur^{2b}): 193,5°]. Löslichkeit: in Äthanol von 18°: 0,7, von 78°: 2,1; in Chloroform von 18°: 1,55; in Wasser von 18°: $0,6 \cdot 10^{-4}$, von 100°: $1,0 \cdot 10^{-4}$.

0,1974 g gaben 0,0569 g CO₂ und 0,0301 g H₂O.

Berechnet für C ₂ H ₅ BrHg:		Gefunden:
C	7,8	7,9 %
H	1,6	1,7 „

Äthyl-quecksilber-chlorid

18 g Äthyl-quecksilber-bromid wurden in entsprechender Weise, wie beim Methyl-quecksilber-chlorid angegeben wurde, umgesetzt: 11 g Rohprodukt. Aus Äthanol: weiße Blättchen. Schmp.: 192° (k. Th.) [Literatur^{1c}): 190°]. Löslichkeit: in Äthanol von 18°: 0,75, von 78°: 3,5; in Chloroform von 18°: 2,6; in Wasser von 18°: $1,4 \cdot 10^{-4}$, von 100°: $2,5 \cdot 10^{-4}$.

0,1490 g gaben 0,0483 g CO₂ und 0,0244 g H₂O.

Berechnet für C ₂ H ₅ ClHg:		Gefunden:
C	9,1	8,8 %
H	1,9	1,8 „

Äthyl-quecksilber-jodid

Genau wie bei dem Methyl-quecksilber-jodid beschrieben ist, wurden aus 18 g Äthyl-quecksilber-bromid 18 g Äthyl-quecksilber-jodid erhalten. Aus Äthanol weiße, lichtbeständige Blättchen: Schmp. 186° (k. Th.). Löslichkeit: in Äthanol von 18°: 0,5, von 78°: 0,6; in Chloroform von 18°: 0,5; in Wasser von 18°: $0,4 \cdot 10^{-4}$, von 100°: $0,6 \cdot 10^{-4}$.

0,1112 g gaben 0,0265 g CO₂ und 0,0160 g H₂O.

Berechnet für C ₂ H ₅ JHg:		Gefunden:
C	6,7	6,5 %
H	1,4	1,6 „

n-Propyl-quecksilber-bromid

12 g Magnesium-Späne in 200 ccm abs. Äther wurden mit einer Lösung von 62 g n-Propyl-bromid in 100 ccm abs. Äther in einer Viertelstunde umgesetzt. Das Reaktionsgemisch wurde

noch eine halbe Stunde gekocht und über Glaswolle filtriert. Im Verlauf von $\frac{3}{4}$ Stunden wurden dann 200 g Mercuri-bromid unter kräftigem Umschütteln hinzugegeben. Nach der Zugabe von 100 g Mercuri-bromid trat Bildung zweier Schichten ein; sie verwandelten sich in einen homogenen steifen Brei, der sich bei weiterer Zugabe von Mercuri-bromid allmählich wieder verflüssigte. Nach einstündigem Kochen wurden 20 ccm Wasser zugefügt, der Äther abdestilliert, und das Reaktionsprodukt mit Wasser weiter zersetzt. Nach zweimaligem Auskochen des filtrierten Niederschlages mit 1-prozent. Salzsäure wurde er abgesaugt und zwischen Filtrierpapier getrocknet. Ausbeute: 140 g = 86% d. Th. Aus Äthanol weiße Blättchen. Schmp. 140° (k. Th.) [Literatur^{11, 20}): 138°]. Löslichkeit: in Äthanol von 18°: 1,58, von 78°: 8,8; in Chloroform von 18°: 7,4; in Wasser von 18°: $0,7 \cdot 10^{-4}$, von 100°: $1,1 \cdot 10^{-4}$.

0,1916 g gaben 0,0785 g CO₂ und 0,0882 g H₂O.

Berechnet für C ₃ H ₇ BrHg:		Gefunden:
C	11,1	11,2 %
H	2,2	2,2 „

n-Propyl-quecksilber-chlorid

18 g n-Propyl-quecksilber-bromid wurden in entsprechender Weise wie bei dem Methyl-quecksilber-chlorid beschrieben ist, umgesetzt. 12 g Rohprodukt. Aus Äthanol: weiße Blättchen. Schmp. 147° (k. Th.) [Literatur²⁰): 143°]. Löslichkeit: in Äthanol von 18°: 2,8, von 78°: 10,5; in Chloroform von 18°: 11,2; in Wasser von 18°: $2,0 \cdot 10^{-4}$, von 100°: $8,8 \cdot 10^{-4}$.

0,1811 g gaben 0,0687 g CO₂ und 0,0882 g H₂O.

Berechnet für C ₃ H ₇ ClHg:		Gefunden:
C	12,9	13,8 %
H	2,5	2,8 „

n-Propyl-quecksilber-jodid

Genau wie beim Methyl-quecksilber-jodid angegeben ist, wurden aus 18 g n-Propyl-quecksilber-bromid 16 g n-Propyl-quecksilber-jodid erhalten. Aus Äthanol: weiße Blättchen. Schmp.: 113° (k. Th.) [Literatur²¹): 112,5°]. Löslichkeit: in

²⁰) M. Goret, Bull. Sciences pharmacol. 29, 297 (1922).

Äthanol von 18°: 2,2, von 78°: 7,0; in Chloroform von 18°: 16,8; in Wasser von 18°: $0,5 \cdot 10^{-4}$, von 100°: $0,7 \cdot 10^{-4}$.

0,1616 g gaben 0,0562 g CO₂ und 0,0801 g H₂O.

Berechnet für C₃H₇JHg:

C	9,7
H	1,9

Gefunden:

9,5 %
2,1 „

n-Butyl-quecksilber-bromid

12 g Magnesium-Späne in 200 ccm abs. Äther wurden mit einer Lösung von 69 g n-Butyl-bromid in 100 ccm abs. Äther umgesetzt. Das Reaktionsgemisch wurde nun ein Stunde gekocht, da durch mehrere Versuche festgestellt worden war, daß die Ausbeute durch kürzeres Kochen verschlechtert wird. Die Magnesiumfitter wurden danach über Glaswolle abfiltriert und allmählich 200 g Mercuri-bromid zu der Grignard-Lösung hinzugegeben. Hierbei trat Bildung zweier Schichten ein; die Masse wurde fest, um langsam wieder flüssig zu werden. Nach einstündigem Kochen wurde das Reaktionsprodukt genau so, wie bei der Darstellung des n-Propyl-quecksilber-bromids beschrieben ist, weiter behandelt. Ausbeute: 90 g = 53% d. Th. Aus Äthanol: weiße Blättchen. Schmp.: 136° (k. Th.) [Literatur^{2b)}: 122°]. Löslichkeit: in Äthanol von 18°: 1,05, von 78°: 5,1; in Chloroform von 18°: 4,2; in Wasser von 18°: $0,3 \cdot 10^{-4}$, von 100°: $0,5 \cdot 10^{-4}$.

0,1211 g gaben 0,0632 g CO₂ und 0,0311 g H₂O.

Berechnet für C₄H₉BrHg:

C	14,2
H	2,7

Gefunden:

14,2 %
2,9 „

n-Butyl-quecksilber-chlorid

18 g n-Butyl-quecksilber-bromid wurden in entsprechender Weise, wie bei dem Methyl-quecksilber-chlorid angegeben ist, umgesetzt. 9 g Rohprodukt. Aus Äthanol: weiße Blättchen. Schmp.: 130° (k. Th.). Löslichkeit: in Äthanol von 18°: 1,5, von 78°: 9,0; in Chloroform von 18°: 5,6; in Wasser von 18°: $1,4 \cdot 10^{-4}$, von 100°: $3,3 \cdot 10^{-4}$.

0,1164 g gaben 0,0712 g CO₂ und 0,0352 g H₂O.

Berechnet für C₄H₉ClHg:

C	16,4
H	3,1

Gefunden:

16,7 %
3,4 „

n-Butyl-quecksilber-jodid

Genau wie bei dem Methyl-quecksilber-jodid beschrieben ist, wurde aus 18 g n-Butyl-quecksilber-bromid 12 g n-Butyl-quecksilber-jodid erhalten. Aus Äthanol: weiße Blättchen. Schmp.: 117° (k. Th.) [Literatur^{2b}): 117°]. Löslichkeit: in Äthanol von 18° : 1,5, von 78° : 3,2; in Chloroform von 18° : 9,6; in Wasser von 18° : $0,2 \cdot 10^{-4}$, von 100° : $0,4 \cdot 10^{-4}$.

0,1586 g gaben 0,0722 g CO_2 und 0,0295 g H_2O .

Berechnet für $\text{C}_4\text{H}_9\text{JHg}$:		Gefunden:
C	12,5	12,4 %
H	2,8	2,1 „

n-Amyl-quecksilber-bromid

12 g Magnesium-Späne in 200 ccm abs. Äther wurden mit einer Lösung von 75 g n-Amyl-bromid in 100 ccm abs. Äther, wie bei dem n-Butyl-quecksilber-bromid beschrieben ist, behandelt; nach Zugabe von 200 g Mercuri-bromid wurde aber das Reaktionsgemisch 2 Stunden gekocht. Im übrigen wurde, wie angegeben, weiter verfahren. Ausbeute: 95 g Rohprodukt = 49% d. Th. Aus Äthanol: weiße Blättchen. Schmp.: 127° (k. Th.) [Literatur^{2b}): 122°]. Löslichkeit: in Äthanol von 18° : 1,27, von 78° : 7,5; in Chloroform von 18° : 7,5; in Wasser von 18° : $0,4 \cdot 10^{-4}$, von 100° : $0,6 \cdot 10^{-4}$.

0,1664 g gaben 0,1054 g CO_2 und 0,0448 g H_2O .

Berechnet für $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{BrHg}$:		Gefunden:
C	17,1	17,3 %
H	3,1	3,0 „

n-Amyl-quecksilber-chlorid

30 g n-Amyl-quecksilber-bromid wurden mit 100 ccm 40-prozent. methylalkoholischer Kalilauge zusammengegeben und das Gemisch eine halbe Stunde auf dem siedenden Wasserbade erwärmt; der entstandene Niederschlag wurde dann abfiltriert, das Filtrat mit Wasser verdünnt und mit Chlorwasserstoffsäure neutralisiert. Ausbeute: 18,5 g Rohprodukt. Aus Äthanol: weiße Blättchen. Schmp.: 110° (k. Th.). Löslichkeit: in Äthanol von 18° : 1,65, von 78° : 11,5; in Chloroform von 18° : 11,2; in Wasser von 18° : $0,8 \cdot 10^{-4}$, von 100° : $1,4 \cdot 10^{-4}$.

0,1538 g gaben 0,1090 g CO_2 und 0,0446 g H_2O .

Berechnet für $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{ClHg}$:		Gefunden:
C	19,5	19,8 %
H	3,6	3,3 „

n-Amyl-quecksilber-jodid

30 g n-Amyl-quecksilber-bromid wurden, wie bei dem n-Amyl-quecksilber-chlorid beschrieben ist, behandelt, und die Lösung mit Jodwasserstoffsäure neutralisiert. Ausbeute: 18,5 g Rohprodukt. Aus Äthanol: weiße Blättchen. Schmp.: 110° (k. Th.). Löslichkeit: in Äthanol von 18° : 1,65, von 78° : 6,35; in Chloroform von 18° : 22,2; in Wasser von 18° : $0,2 \cdot 10^{-4}$, von 100° : $0,4 \cdot 10^{-4}$.

0,1605 g gaben 0,0998 g CO_2 und 0,0368 g H_2O .

Berechnet für $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{JHg}$:		Gefunden:
C	15,1	15,8 %
H	2,8	2,5 „

n-Hexyl-quecksilber-bromid

12 g Magnesium-Späne in 200 ccm abs. Äther wurden mit einem Gemisch von 82,5 g n-Hexyl-bromid in 100 ccm abs. Äther umgesetzt, und im übrigen wie bei dem n-Amyl-quecksilber-bromid angegeben ist, verfahren. Die Zersetzung des Reaktionsproduktes dauert etwas länger als bei den anderen Bromiden. Ausbeute: 90 g = 50% d. Th. Aus Äthanol: weiße Blättchen. Schmp.: $127,5^\circ$ (k. Th.) [Literatur^{2b)}: $118,5^\circ$]. Löslichkeit: in Äthanol von 18° : 0,9, von 78° : 6,04; in Chloroform von 18° : 3,7; in Wasser von 18° : $0,2 \cdot 10^{-4}$, von 100° : $0,3 \cdot 10^{-4}$.

0,1535 g gaben 0,1121 g CO_2 und 0,0511 g H_2O .

Berechnet für $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{BrHg}$:		Gefunden:
C	19,7	19,9 %
H	3,6	3,7 „

n-Hexyl-quecksilber-chlorid

18 g n-Hexyl-quecksilber-bromid wurde in entsprechender Weise, wie beim Methyl-quecksilber-bromid beschrieben ist, umgesetzt. 11 g Rohprodukt. Aus Äthanol: weiße Blättchen. Schmp.: 125° (k. Th.). Löslichkeit: in Äthanol von 18° : 0,89,

von 78°: 5,1; in Chloroform von 18°: 4,2; in Wasser von 18°: $0,7 \cdot 10^{-4}$, in 100°: $1,2 \cdot 10^{-4}$.

0,1881 g gaben 0,1102 g CO₂ und 0,0477 g H₂O.

Berechnet für C ₆ H ₁₃ ClHg:		Gefunden:
C	22,4	22,6 %
H	4,0	4,0 „

n-Hexyl-quecksilber-jodid

Auf dieselbe Weise wie beim Methyl-quecksilber-jodid wurden aus 18 g n-Hexyl-quecksilber-bromid 15 g n-Hexyl-quecksilber-jodid erhalten. Aus Äthanol: weiße Blättchen. Schmp.: 110° (k. Th.). Löslichkeit: in Äthanol von 18°: 1,3, von 78°: 4,8; in Chloroform von 18°: 16,8; in Wasser von 18°: $0,1 \cdot 10^{-4}$, von 100°: $0,2 \cdot 10^{-4}$.

0,1276 g gaben 0,0810 g CO₂ und 0,0386 g H₂O.

Berechnet für C ₆ H ₁₃ JHg:		Gefunden:
C	17,5	17,3 %
H	3,2	3,4 „

n-Heptyl-quecksilber-bromid

12 g Magnesium-Späne und 200 ccm abs. Äther wurden mit einer Lösung von 89,5 g n-Heptyl-bromid in 100 ccm abs. Äther umgesetzt. Die weitere Behandlung war der bei dem n-Amyl-quecksilber-bromid angegebenen entsprechend. Aus Äthanol: weiße Blättchen. Schmp.: 118,5° (k. Th.) [Literatur^{2b}): 114,5°]. Löslichkeit: in Äthanol von 18°: 0,94, von 78°: 10,5; in Chloroform von 18°: 4,8; in Wasser von 18°: $0,2 \cdot 10^{-4}$, von 100°: $0,4 \cdot 10^{-4}$.

0,1197 g gaben 0,0989 g CO₂ und 0,0364 g H₂O.

Berechnet für C ₇ H ₁₅ BrHg:		Gefunden:
C	22,2	22,4 %
H	3,9	3,4 „

n-Heptyl-quecksilber-chlorid

10 g n-Heptyl-quecksilber-bromid wurden mit 30 ccm 40-proz. methylalkoholischer Kalilauge $\frac{1}{2}$ Stunde gekocht und die vom Niederschlag abfiltrierte Lösung mit Chlorwasserstoffsäure in der Wärme neutralisiert. Das n-Heptyl-quecksilber-chlorid blieb in der siedenden Lösung als Öltropfen am Boden, die

beim Abkühlen auf Zimmertemperatur kugelig erstarrten. Ausbeute: 14 g Rohprodukt. Aus Äthanol: weiße Blättchen. Schmp.: $119,5^{\circ}$ (k. Th.). Löslichkeit: in Äthanol von 18° : 1,0, von 78° : 10,5; in Chloroform von 18° : 5,6; in Wasser von 18° : $0,4 \cdot 10^{-4}$, von 100° : $0,6 \cdot 10^{-4}$.

0,1188 g gaben 0,1094 g CO_2 und 0,0440 g H_2O .

Berechnet für $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{ClHg}$:		Gefunden:
C	25,1	25,1 %
H	4,5	4,2 „

n-Heptyl-quecksilber-jodid

10 g n-Heptyl-quecksilber-bromid wurden in der bei dem n-Heptyl-quecksilber-chlorid beschriebenen Weise behandelt, und die Base-Lösung mit Jodwasserstoffsäure neutralisiert. Ausbeute: 8,5 g Rohprodukt. Aus Äthanol: weiße Blättchen. Schmp.: 103° (k. Th.). Löslichkeit: in Äthanol von 18° : 1,4, von 78° : 7,9; in Chloroform von 18° : 22,2; in Wasser von 18° : $0,1 \cdot 10^{-4}$, von 100° : $0,3 \cdot 10^{-4}$.

0,1218 g gaben 0,0860 g CO_2 und 0,0405 g H_2O .

Berechnet für $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{JHg}$:		Gefunden:
C	19,7	19,8 %
H	3,5	3,7 „

n-Cetyl-bromid

Das n-Cetyl-bromid wurde, wie erwähnt⁹⁾, aus n-Cetyl-alkohol und Phosphor-tribromid dargestellt. Die von Fridau erwähnte Schwierigkeit bei der Reinigung wurde dadurch umgangen, daß das Reaktionsprodukt mit Wasser aufgenommen wurde; das Bromid ließ sich dann ansäthern. Die ätherische Lösung wurde mit Natrium-carbonat-Lösung durchgeschüttelt und dann mit Natrium-sulfat getrocknet. Nach Verdampfen des Äthers blieb ein hellgelbes Öl zurück, das bei $15-16^{\circ}$ erstarrte, wie Fridau angibt. Ausbeute: 85% d. Th.

n-Cetyl-quecksilber-bromid

6 g Magnesium-Späne wurden mit einer Lösung von 65 g n-Cetyl-bromid in 300 ccm abs. Äther umgesetzt, und die Mischung eine Stunde gekocht. Nach dem Abdekantieren von Magnesium-flittern wurden langsam unter Umschütteln 100 g

Mercuri-bromid hinzugegeben, und noch eine Stunde gekocht. Die weitere Behandlung war der bei dem n-Amyl-quecksilber-bromid beschriebenen entsprechend. Ausbeute: 90 g Rohprodukt = 90% d. Th. Aus Äthanol: weiße Blättchen. Schmp.: 101,5° (k. Th.). Löslichkeit: in Äthanol von 78°: 1,9; in Chloroform von 18°: 0,9.

0,1005 g gaben 0,1396 g CO₂ und 0,0593 g H₂O.

Berechnet für C ₁₈ H ₃₅ BrHg:		Gefunden:
C	88,0	87,9 %
H	6,6	6,6 „

n-Cetyl-quecksilber-chlorid

15 g n-Cetyl-quecksilber-bromid wurden mit 40 ccm 40-prozent. methylalkoholischer Kalilauge eine Viertelstunde gekocht, wobei eine salbenartige Paste entstand, die noch Kaliumchlorid und -hydroxyd enthielt. Die Paste wurde mit einem Überschuß von 2/n-Salzsäure versetzt, und darauf noch eine Viertelstunde gekocht. Sie verwandelte sich dabei allmählich in Öltropfen, die in der Kälte fest wurden. Nach dem Filtrieren wurde aus Äthanol umgelöst. Ausbeute: 7 g. Weiße Blättchen. Schmp.: 102° (k. Th.). Löslichkeit: in Äthanol von 78°: 2,5; in Chloroform von 18°: 0,74.

0,1002 g gaben 0,1587 g CO₂ und 0,0623 g H₂O.

Berechnet für C ₁₈ H ₃₅ ClHg:		Gefunden:
C	41,6	41,8 %
H	7,2	7,0 „

n-Cetyl-quecksilber-jodid

15 g n-Cetyl-quecksilber-bromid wurden, wie bei der Darstellung des n-Cetyl-quecksilber-chlorids beschrieben ist, behandelt und mit Jodwasserstoffsäure angesäuert. Ausbeute: 6,5 g. Aus Äthanol: weiße Blättchen. Schmp.: 82° (k. Th.). Löslichkeit: in Methanol von 78°: 1,4; in Chloroform von 18°: 2,5.

0,1017 g gaben 0,1284 g CO₂ und 0,0531 g H₂O.

Berechnet für C ₁₈ H ₃₅ JHg:		Gefunden:
C	84,7	84,4 %
H	6,0	5,8 „

**B. Eine neue Methode zur Gewinnung der organischen
Quecksilber-basen**

Methyl-quecksilber-hydroxyd

30 g mit Methanol angefeuchtetes Methyl-quecksilberbromid wurden mit 100 ccm 40-prozent. methylalkoholischer Kalilauge versetzt, wobei zunächst Trübung eintrat. Nach $\frac{1}{2}$ stündigem Erhitzen auf dem Wasserbade hatte sich das weiße Bromid mit der Lauge umgesetzt und ein grauer Niederschlag von Kalium-bromid und Zersetzungsstoffen abgeschieden; er wurde warm abgesogen. Das gelbe Filtrat wurde mit 20 ccm Wasser versetzt und bei 60° unter 17 mm Druck eingedampft. Im Kolben hinterblieb die Base mit überschüssiger Kalilauge als Brei von weißen Blättchen. Nach dem Ausgießen wurde die Kalilauge abgesogen und die Blättchen in 40 ccm Pyridin von 80° aufgenommen. Hierbei schied sich noch vorhandene Kalilauge ab. Unter Abdekantieren wurde die gelbe Lösung durch eine Glasfritte filtriert. Aus der Pyridinlösung krystallisierte die Base in langen Nadeln; sie wurde abgesogen, mehrfach mit wasserfreiem Äther gewaschen und im Chlor-calcium-Exsiccator völlig getrocknet. Die Aufbewahrung geschah in Glasschliff-Flaschen. Wir erhielten so ein genügend reines Produkt. Um für Leitfähigkeitsmessungen einen ganz reinen Stoff zu haben, wurde die Base noch einmal in 200 ccm Pyridin gelöst, die Lösung 5 Minuten bei 75° stehen gelassen und durch eine Glasfritte filtriert. Dann wurde das Pyridin bei 60° unter 17 mm Druck so weit abgedunstet, daß ein noch eben flüssiger Krystallbrei entstand, d. h. auf ungefähr 30 bis 40 ccm. Hieraus wurde dann die Base, wie oben beschrieben ist, in vollkommener Reinheit gewonnen. Aus den Mutterlaugen erhielten wir noch etwas Base durch Eindunsten; der letzte Rest wurde verworfen.

Man kann auch das Pyridin völlig zur Trockne dampfen, den Rückstand in ganz wenig Methanol — Äthanol ist nicht geeignet, da die Base sich darin zersetzt — aufnehmen, und das Lösungsmittel langsam über Chlor-calcium im Exsiccator bei Zimmertemperatur abdunsten. Dieses Verfahren hatte aber den Nachteil — abgesehen davon, daß es nur bei dem Methyl-

quecksilber-hydroxyd anwendbar ist —, daß man einen etwas gelblichen Stoff bekommt.

Ausbeute: 16 g = 68% d. Th. Weiße Nadeln. Schmp.: 137° (k. Th.) [Literatur¹⁸⁾ 95°, ⁵⁾ 93°, ⁶⁾ 110°]. Löslichkeit in Wasser von 18°: 2,5, von 100°: 25.

0,1852 g gaben 0,0292 g CO₂ und 0,0176 g H₂O.

0,1277 g „ 0,0275 g CO₂ „ 0,0152 g H₂O.

0,1846 g „ (30 Minuten mit 20 ccm Königswasser gekocht)
0,1355 g HgS.

Berechnet für CH₂OHg:

C	5,2
H	1,7
Hg	86,2

Gefunden:

5,9	5,9 %
1,4	1,3 „
86,8	— „

Äthyl-quecksilber-hydroxyd

60 g Äthyl-quecksilber-bromid wurden mit etwas Methanol aufgeschlämmt und zu 200 ccm 40-prozent. methylalkoholischer Kalilauge hinzugegeben. Die Mischung blieb eine Viertelstunde auf dem siedenden Wasserbade stehen, wobei sich die Masse grau färbte. Nachdem vom Kalium-bromid und Zersetzungstoffen heiß abgesaugt worden war, wurden zu dem gelben Filtrat 50 ccm Wasser gegeben; da bei höherer Temperatur Zersetzung eintritt, wurde diese Lösung bei 60° unter 17 mm Druck eingedampft, bis kein Methanol mehr überging. Die Masse wurde zum Schluß weiß; ein Teil der Base schied sich als Öl ab, die Hauptmenge erstarrte. Nach dem Abfiltrieren von der Kalilauge wurde der ganze Krystallbrei in 225 ccm trockenem Pyridin gelöst. Als die Lösung dann 10 Minuten auf 70° gehalten wurde, schied sich noch etwas Kalilauge ab, von der die Lösung abdekantiert wurde. Die gelbe Lösung wurde durch eine Glasfritte filtriert, und das Pyridin bei 60° unter 17 mm Druck abgedampft; die Base blieb als goldgelbes Öl zurück, das im Eis-Kochsalz-Kältegemische nach Zugabe von etwas konz. Ammoniak (1 ccm) erst Schlieren bildete und dann ganz feine Blättchen abschied. Nachdem die Substanz 3 Tage über Chlor-calcium im Eisschranke gestanden hatte, bildeten sich langsam derbe Krystalle, die beim Aufnehmen mit wasserfreiem Äther als Blättchen auf dem Filter zurückblieben. Nach gründlichem Nachwaschen mit wasserfreiem Äther wurden sie in einer Schliff-Flasche aufbewahrt.

Zur weiteren Reinigung kann man die Base noch einmal in 200 ccm trockenem Pyridin aufnehmen und wie oben verfahren. Wenn die ölige Base nicht krystallisiert, so erreicht man es auf folgendem Wege: man gibt etwas Äther und einen Tropfen konz. wäßrige Ammoniak-Lösung zu der in einer Saugflasche befindlichen Base und dunstet dann den Äther langsam ab. Hierbei krystallisiert die Base meistens, unter Umständen wird noch einmal Äther und Ammoniak hinzugegeben und erneut abgedunstet. Die Weiterbehandlung durch Aufnehmen in wasserfreiem Äther wurde schon oben angegeben.

Ausbeute: 14 g = 54,5% d. Th. Derbe Blättchen. Schmp.: 37° (k. Th.). Löslichkeit: in Wasser von 18°: 2,5, von 100°: 5,0.

0,1088 g gaben 0,0418 g CO₂ und 0,0244 g H₂O.

0,1162 g „ (30 Minuten mit 20 ccm Königswasser gekocht)
0,1093 g HgS.

Berechnet für C₃H₅OHg:

C	9,7
H	2,4
Hg	81,8

Gefunden:

10,5 %
2,5 „
81,1 „

n-Propyl-quecksilber-hydroxyd

Eine Mischung von 60 g n-Propyl-quecksilber-bromid mit etwas Methanol wurde mit 200 ccm 40-prozent. methylalkoholischer Kalilauge eine Viertelstunde auf dem siedenden Wasserbade erhitzt. Die Masse färbte sich grauschwarz. Die Lösung wurde heiß filtriert und mit 50 ccm Wasser versetzt. Sie wurde dann bei 60° unter 17 mm Druck eingedampft, bis kein Methanol mehr überging. Es entstand ein Krystallbrei, der von der Kalilauge abfiltriert und mit 200 ccm trockenem Pyridin aufgenommen wurde. Nach 5 Minuten Stehens bei 60° wurde von den ausgeschiedenen Zersetzungsstoffen abgesogen — die Kalilauge blieb am Boden —, und das Pyridin bei 60° unter 17 mm abgedampft. Das zurückbleibende Öl krystallisierte gewöhnlich im Kolben, in einem Einzelfall durch Einsetzen in Eis-Kochsalz-Kältegemisch. Der Krystallbrei wurde sofort mit wasserfreiem Äther durchgeschüttelt, abgesogen und einige Male mit Äther nachgewaschen. Das so erhaltene Produkt war rein, man kann es (wie wir es für die Leitfähigkeitsmessungen taten) noch einmal mit 200 ccm trockenem Pyridin

umkrystallisieren. In der Schliff-Flasche waren die Krystalle haltbar.

Ausbeute: 85 g = 73% d. Th. Weiße Krystallnadeln, die an der Luft zerfließen. Schmp.: 78° (k. Th.), bei Wiederschmelzen tritt etwas Zersetzung ein. Löslichkeit: in Wasser von 18°: 1,4, von 100°: 8,8.

0,1268 g gaben 0,0677 g CO₂ und 0,0916 g H₂O.

0,1194 g „ (mit 30 ccm Königswasser 10 Minuten gekocht)
0,1060 g HgS.

Berechnet für C ₄ H ₉ OHg:		Gefunden:
C	18,8	14,6 %
H	8,1	2,8 „
Hg	77,0	76,5 „

n-Butyl-quecksilber-hydroxyd

Eine Aufschlammung von 60 g n-Butyl-quecksilber-bromid in etwas Methanol wurde mit 200 ccm 40-prozent. methylalkoholischer Kalilauge 15 Minuten auf dem Wasserbade erhitzt; nachdem vom abgeschiedenen Kalium-bromid und Zersetzungstoffen in der Wärme abgesogen war, wurden 50 ccm Wasser zum Filtrat gegeben, und das Methanol bei 60° unter 17 mm Druck abgedampft. Zum Schlusse bildeten sich zwei Schichten; die schwerere Basenschicht wurde abgetrennt — sie wurde im Eis sofort fest — und mit 200 ccm trockenem Pyridin aufgenommen. Die gelbe Pyridinlösung, aus der sich noch vorhandene Kalilauge absetzte, wurde durch eine Glasfritte filtriert und das Pyridin bei 60° unter 17 mm Druck abgedampft. Es blieb eine krystalline Masse zurück; die Krystallnadeln wurden mit wasserfreiem Äther aufgeschlämmt: es entstanden Blättchen. Nach dem Absaugen wurde noch mehrmals mit wasserfreiem Äther nachgewaschen. Zur weiteren Reinigung kann man noch einmal aus 200 ccm trockenem Pyridin umkrystallisieren. Die Base ließ sich auf längere Zeit nur in einer Schliff-Flasche aufbewahren.

Ausbeute: 27 g = 55% d. Th. Weiße Blättchen. Schmp.: 68° (k. Th.). Löslichkeit: in Wasser von 18°: 2,2, von 100°: 4,0.

0,1293 g gaben 0,0864 g CO₂ und 0,0412 g H₂O.

0,1281 g „ (mit 30 ccm Königswasser 15 Minuten gekocht)
0,1091 g HgS.

Berechnet für $C_4H_{10}OHg$:		Gefunden:
C	17,5	18,2 %
H	8,7	8,6 „
Hg	78,1	78,4 „

n-Amyl-quecksilber-hydroxyd

Wie beim n-Butyl-quecksilber-hydroxyd wurde aus 60 g n-Amyl-quecksilber-bromid die Base gewonnen und gereinigt. Manchmal waren die Blättchen so fein, daß sie sich nicht ab-saugen ließen. Dann wurden sie in Äther vollkommen gelöst; beim Verdunsten des Äthers bei Unterdruck krystallisierte die Base sauber aus.

Ausbeute: 27 g = 54% d. Th. Weiße Blättchen. Schmp.: 50° (k. Th.). Löslichkeit: in Wasser von 18°: 2,0, von 100°: 3,3.

0,1273 g gaben 0,0995 g CO_2 und 0,0457 g H_2O .

0,1084 g „ (mit 80 ccm Königswasser 25 Minuten gekocht)
0,0889 g HgS.

Berechnet für $C_5H_{12}OHg$:		Gefunden:
C	20,8	21,8 %
H	4,3	4,0 „
Hg	69,5	70,0 „

n-Hexyl-quecksilber-hydroxyd

Die angewandten Substanzmengen, Darstellung und Reinigung war die gleiche wie beim n-Butyl- und n-Amyl-quecksilber-hydroxyd.

Ausbeute: 22 g = 45% d. Th. Weiße Blättchen. Schmp.: 54,5° (k. Th.). Löslichkeit: in Wasser von 18°: 0,4, von 100°: 2,0.

0,1294 g gaben 0,1124 g CO_2 und 0,0519 g H_2O .

0,1299 g „ (mit 45 ccm Königswasser 30 Minuten gekocht)
0,1004 g HgS.

Berechnet für $C_6H_{14}OHg$:		Gefunden:
C	28,8	28,7 %
H	4,6	4,5 „
Hg	66,2	66,8 „

n-Heptyl-quecksilber-hydroxyd

Aus 40 g n-Heptyl-quecksilber-bromid ließ sich nach dem gleichen Verfahren wie beim n-Butyl-, n-Amyl- und n-Hexyl-körper die Base gewinnen.

Ausbeute: 19 g = 57,5% d. Th. Weiße Blättchen. Schmp.: 54° (k. Th.). Löslichkeit: in Wasser von 18°: 0,1, von 100°: 0,7.

0,1858 g gaben 0,1812 g CO_2 und 0,0608 g H_2O .
 0,1847 g „ (mit 40 ccm Königswasser 3 Stunden gekocht)
 0,0979 g HgS .

Berechnet für $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{OHg}$:		Gefunden:
C	26,6	26,4 %
H	5,1	5,0 „
Hg	63,2	62,7 „

n-Cetyl-quecksilber-hydroxyd

Wir gingen von 45 g n-Cetyl-quecksilber-bromid aus, und arbeiteten so wie es beim n-Butyl- bis n-Heptyl-quecksilber-hydroxyd beschrieben ist. Nach dem Aufnehmen in 200 ccm Pyridin wurde die Baselösung filtriert und auf die Hälfte eingengt. Dabei krystallisierte die Base schon, und es entstand ein Brei. Durch Behandeln mit 250 ccm abs. Äther ließen sich aus ihm gut filtrierbare Krystalle der Base gewinnen; sie läßt sich über Chlor-calcium im Exsiccator trocknen.

Ausbeute: 18 g = 46,8% d. Th. Weiße Krystallnadeln aus Äthanol. Schmp.: 78° (k. Th.).

0,0997 g gaben 0,1598 g CO_2 und 0,0661 g H_2O .

Berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_{34}\text{OHg}$:		Gefunden:
C	48,8	48,6 %
H	7,7	7,4 „

Phenyl-quecksilber-hydroxyd

Das Phenyl-quecksilber-bromid wurde nach Hilpert und Grüttner²⁹⁾ dargestellt; es ließ sich leicht aus Toluol umkrystallisieren. Schmp.: 280° (k. Th.). Da in der Literatur²⁹⁾ der Schmelzpunkt 275° angegeben ist, wurde der Stoff noch einmal analysiert.

0,1006 g gaben 0,0742 g CO_2 und 0,0099 g H_2O .

Berechnet für $\text{C}_6\text{H}_5\text{BrHg}$:		Gefunden:
C	20,2	20,1 %
H	1,4	1,1 „

10 g Phenyl-quecksilber-bromid wurden in 200 ccm Methanol aufgeschlämmt und mit 60 ccm 40-prozent. methylalkoholischer Kalilauge eine halbe Stunde gekocht — wobei Schwarzfärbung eintrat —, bis alles Bromid in Lösung gegangen war. Nach

²⁹⁾ S. Hilpert u. G. Grüttner, Ber. 46, 1686 (1913).

dem Erkalten wurde abfiltriert und der Alkohol bei 60° unter 17 mm Druck abgedampft, bis die Ausscheidung langer Krystallnadeln erfolgte. Die Krystalle wurden abgesogen, und aus der Mutterlauge noch weitere Mengen durch Einengen gewonnen. Die vereinigten Produkte wurden aus 100 ccm Äthanol umgelöst; beim Einengen der Lösung im Chlor-calcium-Exsiccator krystallisierten langsam lange Nadeln aus. Nach dem Absaugen wurden sie mehrfach mit Äther gewaschen; die Substanz sinterte bei 195°, über 200° trat Aufschäumen ein. Die Eigenschaften decken sich mit den Angaben von Otto³⁰⁾, der diesen Stoff aus Phenyl-quecksilber-bromid und -silber-oxyd darstellte.

0,0992 g gaben 0,0881 g CO₂ und 0,0225 g H₂O.

Berechnet für C ₆ H ₅ OHg:		Gefunden:
C	24,4	24,2 %
H	2,8	2,5 „

Zur weiteren Identifizierung stellten wir das Chlorid und das Jodid dar, deren Schmelzpunkte höher liegen, als sie in der Literatur angegeben sind. Sie konnten über die freie Base ohne deren Isolierung durch Neutralisation mit Chlorwasserstoffsäure und Jodwasserstoffsäure dargestellt werden.

Phenyl-quecksilber-chlorid, aus Toluol weiße Krystalle. Schmp.; 271° (k. Th.) [Literatur³¹⁾: 250°].

0,1009 g gaben 0,0861 g CO₂ und 0,0122 g H₂O.

Berechnet für C ₆ H ₅ ClHg:		Gefunden:
C	28,0	28,3 %
H	1,6	1,4 „

Phenyl-quecksilber-jodid, aus Toluol weiße Nadeln. Schmp.: 269° (k. Th.) [Literatur³¹⁾: 265—266°].

0,1040 g gaben 0,0890 g CO₂ und 0,0129 g H₂O.

Berechnet für C ₆ H ₅ JHg:		Gefunden:
C	17,8	18,1 %
H	1,2	1,4 „

α-Naphthyl-quecksilber-hydroxyd

Das α-Naphthyl-quecksilber-bromid wurde nach Hilpert und Grüttner³⁰⁾ dargestellt, wobei sich ergab, daß die an

³⁰⁾ R. Otto, dies. Journ. [2] 1, 183 (1870).

³¹⁾ E. Dreher u. R. Otto, Ann. Chem. 164, 112 (1870).

sich sehr langsam einsetzende Reaktion durch eine Spur Aluminium-tribromid wesentlich beschleunigt werden konnte.

α -Naphthyl-quecksilber-bromid, aus Toluol weiße Nadeln. Schmp.: 201° (k. Th.) [Literatur²⁹): 202°].

0,1015 g gaben 0,1080 g CO_2 und 0,0162 g H_2O .

Berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{BrHg}$:

C	29,4
H	1,7

Gefunden:

29,0 %
1,8 „

10 g α -Naphthyl-quecksilber-bromid wurden in 200 ccm Methanol aufgeschlämmt und mit 60 ccm 40-prozent. methylalkoholischer Kalilauge eine halbe Stunde gekocht. Trotz Schwarzfärbung setzte sich nicht alles Bromid um. Nach dem Erkalten wurde der Niederschlag abfiltriert, und das goldgelbe Filtrat bei 60° unter 17 mm Druck eingedampft, bis rege Krystallabscheidung einsetzte. Die filtrierte Base wurde aus 60 ccm Methanol umgelöst, worauf sie im Chlor-calcium-Exsiccator in Gestalt kleiner gelblicher Drusen auskrystallisierte. Die Base löst sich in Äthanol gut und reagiert in wäßriger Lösung alkalisch gegen Lackmus. Schmp.: bei 228° (k. Th.). Sintern, bei höherem Erhitzen wird die Substanz schwarz.

0,1012 g gaben 0,1289 g CO_2 und 0,0229 g H_2O .

Berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{OHg}$:

C	84,8
H	2,8

Gefunden:

84,7 %
2,5 „

Auch die zur Identifizierung, wie bei dem Phenyl-quecksilber-hydroxyd beschrieben ist, dargestellten Chloride und Jodide zeigten ähnlich den Phenyl-derivaten Schmelzpunktabweichungen.

α -Naphthyl-quecksilber-chlorid, aus Toluol schwachgelbliche Blättchen. Schmp.: 193° (k. Th.) [Literatur³⁰): 187 bis 188°].

0,1012 g gaben 0,1235 g CO_2 und 0,0168 g H_2O .

Berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{ClHg}$:

C	88,1
H	1,9

Gefunden:

88,3 %
1,9 „

α -Naphthyl-quecksilber-jodid, aus Toluol weiße Blättchen mit ganz geringem gelben Schimmer. Schmp.: 219° (k. Th.) [Literatur³⁰): 185°].

0,1002 g gaben 0,0967 g CO₂ und 0,0189 g H₂O.

Berechnet für C ₁₀ H ₇ JHg:		Gefunden:
C	26,4	26,8 %
H	1,5	1,6 „

C. Messung der Leitfähigkeit der n-Alkyl-quecksilberhydroxyde

Die n-Alkyl-quecksilber-basen wurden nach den Angaben in Teil B dargestellt und gereinigt. Die elektrische Leitfähigkeit wurde nach der Methode von Kohlrausch mit Wechselstrom und Telephon bei 25° C gemessen. Es wurden Tauchelektroden verwendet. Die Widerstandskapazität *C* der Gefäße betrug 0,2013; 0,1516; 0,1493 bei 25° C.

Die spezifische Leitfähigkeit des benutzten Leitfähigkeitswassers betrug $\kappa = 2,1 - 2,5 \cdot 10^{-6}$ rez. Ohm. Die Leitfähigkeit des benutzten Methanols lag bei $\kappa = 0,7 - 1,1 \cdot 10^{-6}$ rez. Ohm. Das Methanol war nach den Angaben von Hein²²⁾ gereinigt; ein zweiter Versuch ergab, daß die Reinheit des synthetischen Methanols schon so groß ist, daß eine einmalige Fraktionierung über gebranntem Kalk zu demselben Ergebnisse führt. Gemessen wurden n/100 wäßrige Lösung und n/100 und n/10 methylalkoholische Lösungen der Basen bei 25° C. Der Zutritt von Kohlensäure wurde durch Zwischenschaltung von Natronkalkrohren vermieden. Der Gehalt der Lösungen wurde durch Titration mit n/100-Salzsäure und Methylrot als Indicator festgestellt.

Beim Nacharbeiten der Angaben von Hein und Meininger¹⁶⁾ hielten wir uns bis auf eine geänderte Apparatur genau an die dort gegebenen Vorschriften.

Die gefundenen Zahlen sind Mittelwerte von je sechs Beobachtungen, die an drei verschiedenen Lösungen für jede Base und Verbindung gemacht wurden.

²²⁾ F. Hein, Ber. 54, 1905 (1921).

Molare Leitfähigkeit der n-Alkyl-quecksilberbasen in Wasser bei 25°
[$\Lambda = \frac{\kappa}{\eta} \cdot \kappa = \text{spez. Leitfähigkeit} \cdot \eta = \frac{\text{g-Äquivalent}}{\text{cem-Lösung}} \cdot \text{Ausgangslösung} \sim \frac{1}{100} \cdot n$]

Ver- dünnung	CH ₃ ·Hg·OH			C ₂ H ₅ ·Hg·OH			C ₃ H ₇ ·Hg·OH			C ₄ H ₉ ·Hg·OH		
	$\kappa \cdot 10^{-6}$	$\eta \cdot 10^{-5}$	$\Lambda = \frac{\kappa}{\eta}$	$\kappa \cdot 10^{-6}$	$\eta \cdot 10^{-5}$	$\Lambda = \frac{\kappa}{\eta}$	$\kappa \cdot 10^{-6}$	$\eta \cdot 10^{-5}$	$\Lambda = \frac{\kappa}{\eta}$	$\kappa \cdot 10^{-6}$	$\eta \cdot 10^{-5}$	$\Lambda = \frac{\kappa}{\eta}$
η	25,8	0,987	2,56	139,4	0,940	14,83	59,7	0,973	6,08	27,3	0,987	2,77
$\frac{1}{2} \eta$	17,1	0,494	3,47	88,8	0,470	17,83	39,3	0,488	6,93	19,3	0,494	3,91
$\frac{1}{4} \eta$	12,2	0,247	4,94	57,1	0,235	24,30	19,7	0,244	8,08	13,2	0,247	5,35
$\frac{1}{6} \eta$	9,8	0,123	7,54	34,6	0,118	29,45	13,2	0,122	10,84	10,0	0,123	8,13
$\frac{1}{10} \eta$	9,2	0,062	14,91	21,5	0,059	36,44	10,4	0,061	17,08	8,3	0,062	18,50
$\frac{1}{20} \eta$	6,8	0,031	20,42	14,9	0,030	50,51	7,6	0,031	24,96	7,4	0,031	24,10
$\frac{1}{40} \eta$	7,7	0,015	50,00	9,7	0,015	65,76	6,8	0,016	44,66	7,8	0,016	47,71
$\frac{1}{100} \eta$	15,0	0,008	194,8	—	—	—	6,7	0,008	88,1	9,0	0,008	118,4
$\frac{1}{200} \eta$	8,6	0,004	238,4	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Ver- dünnung	C ₆ H ₁₁ ·Hg·OH			C ₈ H ₁₇ ·Hg·OH			C ₁₀ H ₂₁ ·Hg·OH		
	$\kappa \cdot 10^{-6}$	$\eta \cdot 10^{-5}$	$\Lambda = \frac{\kappa}{\eta}$	$\kappa \cdot 10^{-6}$	$\eta \cdot 10^{-5}$	$\Lambda = \frac{\kappa}{\eta}$	$\kappa \cdot 10^{-6}$	$\eta \cdot 10^{-5}$	$\Lambda = \frac{\kappa}{\eta}$
η	31,0	0,947	3,27	22,5	0,887	2,54	—	—	—
$\frac{1}{2} \eta$	17,0	0,474	3,59	14,5	0,444	3,27	—	—	—
$\frac{1}{4} \eta$	10,7	0,287	4,52	10,5	0,222	4,74	—	—	—
$\frac{1}{6} \eta$	8,4	0,118	7,10	7,4	0,111	6,68	—	—	—
$\frac{1}{10} \eta$	6,8	0,059	11,49	6,2	0,056	11,19	—	—	—
$\frac{1}{20} \eta$	5,6	0,030	18,98	6,8	0,026	24,56	—	—	—
$\frac{1}{40} \eta$	4,9	0,015	38,18	—	—	—	—	—	—
$\frac{1}{100} \eta$	4,8	0,008	64,87	—	—	—	—	—	—

Molare Leitfähigkeit der n-Alkyl-quecksilber-basen in Methanol bei 25°
[$\Lambda = \frac{\kappa}{\eta}$ · κ = spez. Leitfähigkeit. $\eta = \frac{g\text{-Äquivalent}}{\text{ccm-Lösung}} \sim \frac{1}{10}\text{-n.}$ Ausgangslösung ~ 1/10-n.]

Ver- dünnung	CH ₃ .Hg.OH			C ₂ H ₅ .Hg.OH			C ₃ H ₇ .Hg.OH			C ₄ H ₉ .Hg.OH		
	$\kappa \cdot 10^{-6}$	$\eta \cdot 10^{-5}$	$\Lambda = \frac{\kappa}{\eta}$	$\kappa \cdot 10^{-6}$	$\eta \cdot 10^{-5}$	$\Lambda = \frac{\kappa}{\eta}$	$\kappa \cdot 10^{-6}$	$\eta \cdot 10^{-5}$	$\Lambda = \frac{\kappa}{\eta}$	$\kappa \cdot 10^{-6}$	$\eta \cdot 10^{-5}$	$\Lambda = \frac{\kappa}{\eta}$
η	101,1	3,445	1,07	1000,0	9,875	10,67	309,8	8,639	3,59	98,7	10,00	0,99
$\frac{1}{2}\eta$	49,1	4,723	1,05	497,0	4,688	10,60	158,9	4,320	3,66	48,3	5,00	0,96
$\frac{1}{4}\eta$	24,1	2,362	1,02	239,1	2,344	10,20	77,2	2,160	3,57	26,8	2,50	1,07
$\frac{1}{8}\eta$	11,4	1,181	0,97	115,4	1,172	9,85	36,9	1,080	3,42	15,2	1,25	1,22
$\frac{1}{16}\eta$	5,5	0,591	0,93	60,8	0,586	10,37	18,2	0,540	3,37	7,7	0,63	1,22
$\frac{1}{32}\eta$	3,3	0,296	1,12	34,4	0,293	11,74	9,3	0,270	3,45	4,4	0,32	1,36
$\frac{1}{64}\eta$	—	—	—	—	—	—	5,2	0,135	—	—	—	—
$\frac{1}{128}\eta$	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
$\frac{1}{256}\eta$	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Ver- dünnung	C ₅ H ₁₁ .Hg.OH			C ₆ H ₁₃ .Hg.OH			C ₇ H ₁₅ .Hg.OH			C ₁₀ H ₂₃ .Hg.OH		
	$\kappa \cdot 10^{-6}$	$\eta \cdot 10^{-5}$	$\Lambda = \frac{\kappa}{\eta}$	$\kappa \cdot 10^{-6}$	$\eta \cdot 10^{-5}$	$\Lambda = \frac{\kappa}{\eta}$	$\kappa \cdot 10^{-6}$	$\eta \cdot 10^{-5}$	$\Lambda = \frac{\kappa}{\eta}$	$\kappa \cdot 10^{-6}$	$\eta \cdot 10^{-5}$	$\Lambda = \frac{\kappa}{\eta}$
η	123,1	3,681	1,42	108,3	3,036	1,20	186,0	9,252	2,01	—	—	—
$\frac{1}{2}\eta$	59,6	4,381	1,37	56,6	4,328	1,25	95,5	4,626	2,06	—	—	—
$\frac{1}{4}\eta$	28,8	2,171	1,33	27,7	2,264	1,22	44,9	2,313	1,94	—	—	—
$\frac{1}{8}\eta$	13,8	1,086	1,27	13,9	1,132	1,23	19,1	1,157	1,65	133,0	0,147	9,05
$\frac{1}{16}\eta$	6,4	0,543	1,18	6,6	0,566	1,17	8,6	0,579	1,49	69,3	0,074	9,37
$\frac{1}{32}\eta$	3,5	0,272	1,29	2,9	0,283	1,03	4,4	0,290	1,52	33,7	0,037	9,65
$\frac{1}{64}\eta$	—	—	—	—	—	—	—	—	—	18,1	0,019	9,53
$\frac{1}{128}\eta$	—	—	—	—	—	—	—	—	—	9,6	0,010	9,60
$\frac{1}{256}\eta$	—	—	—	—	—	—	—	—	—	5,3	0,005	10,60

Molare Leitfähigkeit der n-Alkyl-quecksilber-basen in Methanol bei 25°

$$\left[A = \frac{\kappa}{\eta} \cdot \kappa = \text{spez. Leitfähigkeit} \cdot \eta = \frac{\text{g-Äquivalent}}{\text{ccm-Lösung}} \cdot \text{Ausgangslösung} \sim \frac{1}{100} \cdot n. \right]$$

Ver- dünnung	CH ₃ · Hg · OH			C ₂ H ₅ · Hg · OH			C ₃ H ₇ · Hg · OH			C ₄ H ₉ · Hg · OH		
	$\kappa \cdot 10^{-6}$	$\eta \cdot 10^{-5}$	$A = \frac{\kappa}{\eta}$	$\kappa \cdot 10^{-6}$	$\eta \cdot 10^{-5}$	$A = \frac{\kappa}{\eta}$	$\kappa \cdot 10^{-6}$	$\eta \cdot 10^{-5}$	$A = \frac{\kappa}{\eta}$	$\kappa \cdot 10^{-6}$	$\eta \cdot 10^{-5}$	$A = \frac{\kappa}{\eta}$
η	9,3	0,972	0,96	90,8	0,972	9,34	25,2	0,986	2,556	12,1	1,000	1,210
$\frac{1}{2} \eta$	5,0	0,486	1,02	47,9	0,486	9,86	12,7	0,493	2,576	6,3	0,500	1,260
$\frac{1}{4} \eta$	2,9	0,243	1,19	27,0	0,243	11,11	6,9	0,247	2,794	3,6	0,256	1,440
$\frac{1}{8} \eta$	1,9	0,122	1,52	16,4	0,122	13,45	3,9	0,124	3,145	2,6	0,125	2,080
$\frac{1}{16} \eta$	—	—	—	9,8	0,061	16,07	2,4	0,062	3,871	1,9	0,063	3,016
$\frac{1}{32} \eta$	—	—	—	5,8	0,031	18,71	—	—	—	—	—	—
$\frac{1}{64} \eta$	—	—	—	3,5	0,016	21,93	—	—	—	—	—	—
$\frac{1}{128} \eta$	—	—	—	2,3	0,008	28,75	—	—	—	—	—	—

**D. Über das Verhalten
der n-Alkyl-quecksilber-basen gegenüber einigen weiteren,
zumal schwachen Säuren**

n-Alkyl-quecksilber-cyanide

Die hier beschriebenen Cyanide wurden durch Neutralisation von 1 g n-Alkyl-quecksilber-base in methylalkoholischer Lösung mit wasserfreier Blausäure und Wegdunsten des Methanols und des gebildeten Wassers über Calciumchlorid bei Unterdruck dargestellt. Sie wurden aus Wasser, oder aus Wasser-Methanol-Gemischen zur Reinigung umgelöst.

Unsere Versuche zur Gewinnung verschiedener Cyanide aus verschieden dargestellter Blausäure seien nicht aufgezählt. Sie führten alle immer wieder zu den gleichen Cyaniden.

Methyl-quecksilber-cyanid, bei der Neutralisation beträchtliche Erwärmung. Aus Wasser: weiße Nadeln. Schmp.: 93° (k. Th.) [Literatur²⁶⁾: 93°].

0,1019 g gaben 5,9 ccm N bei 24° und 756 mm.

Berechnet für C_2H_5NHg :	Gefunden:
N 5,8	6,0 %

Äthyl-quecksilber-cyanid, aus Wasser und Methanol (5:2): weiße Nadeln, die sich an der Luft langsam gelb färben. Schmp.: 77° (k. Th.).

0,1093 g gaben 5,5 ccm N bei 24° und 754 mm.

Berechnet für C_2H_5NHg :	Gefunden:
N 5,5	5,6 %

n-Propyl-quecksilber-cyanid, aus Wasser und Methanol (10:3,5) unter Eiskühlung: gelbliche Krystallnadeln. Schmp.: 28° (k. Th.).

0,1056 g gaben 5,1 ccm N bei 23° und 757 mm.

Berechnet für C_3H_7NHg :	Gefunden:
N 5,2	5,4 %

n-Butyl-quecksilber-cyanid, aus Wasser und Methanol (5:3): weiße Nadeln, die sich am Licht braun färben. Schmp.: 42° (k. Th.).

0,1104 g gaben 5,1 ccm N bei 24° und 757 mm.

Berechnet für C_4H_9NHg :	Gefunden:
N 4,9	5,2 %

n-Amyl-quecksilber-cyanid, aus Wasser und Methanol
(1:1): zuerst Ölbildung, dann langsame Krystallisation.
Weiße Nadeln. Schmp.: 89° (k. Th.).

0,1082 g gaben 4,8 ccm N bei 22° und 755 mm.

Berechnet für $C_5H_{11}NHg$:		Gefunden:
N	4,7	5,0 %

n-Hexyl-quecksilber-cyanid, aus Wasser und Methanol
(1:1): weiße Krystallnadeln. Schmp.: 98° (k. Th.).

0,1088 g gaben 4,8 ccm N bei 24° und 759 mm.

Berechnet für $C_6H_{13}NHg$:		Gefunden:
N	4,5	4,7 %

n-Heptyl-quecksilber-cyanid, aus Wasser und Methanol
(1:2): ganz schwach gelbe Nadeln. Schmp.: 58° (k. Th.).

0,1097 g gaben 4,8 ccm N bei 28° und 756 mm.

Berechnet für $C_7H_{15}NHg$:		Gefunden:
N	4,8	4,4 %

n-Alkyl-quecksilber-acetate

Die n-Alkyl-quecksilber-acetate wurden durch Neutralisation der konzentriert methylalkoholischen Lösungen der n-Alkyl-quecksilber-basen mit Eisessig hergestellt. Die ganz schwach sauren Lösungen wurden bei Unterdruck über Calciumchlorid eingedunstet; der erhaltene Krystallbrei wurde aus ganz wenig heißem Methanol umgelöst und wieder bis zur lebhaften Krystallisation im Exsiccator über Calciumchlorid eingeengt. Nach schnellem Absaugen wurde über Calciumchlorid getrocknet.

Methyl-quecksilber-acetat, weiße Blättchen. Schmp.: 101°
(k. Th.) [Literatur³⁹): 142—143°].

0,1030 g gaben 0,0485 g CO_2 und 0,0153 g H_2O .

Berechnet für $C_2H_5O_2Hg$:		Gefunden:
C	13,1	12,8 %
H	2,2	1,7 %

³⁹) R. Otto, Ann. Chem. 154, 198 (1870), hiernach soll der Methyl-Körper in Wasser unlöslich sein.

Äthyl-quecksilber-acetat, weiße Blättchen. Schmp.: 54°
(k. Th.) [Literatur⁵³): 178°].

0,1019 g gaben 0,0609 g CO₂ und 0,0290 g H₂O.

Berechnet für C ₄ H ₈ O ₂ Hg:		Gefunden:
C	16,6	16,3 %
H	2,8	3,2 „

n-Propyl-quecksilber-acetat, weiße Blättchen. Schmp.:
57° (k. Th.).

0,1085 g gaben 0,0745 g CO₂ und 0,0276 g H₂O.

Berechnet für C ₅ H ₁₀ O ₂ Hg:		Gefunden:
C	19,9	19,6 %
H	3,3	3,0 „

n-Butyl-quecksilber-acetat, weiße Prismen. Schmp.:
56° (k. Th.).

0,1004 g gaben 0,0830 g CO₂ und 0,0361 g H₂O.

Berechnet für C ₆ H ₁₂ O ₂ Hg:		Gefunden:
C	22,7	22,6 %
H	3,8	4,0 „

n-Amyl-quecksilber-acetat, weiße Prismen. Schmp.: 52°
(k. Th.).

0,1011 g gaben 0,0930 g CO₂ und 0,0343 g H₂O.

Berechnet für C ₇ H ₁₄ O ₂ Hg:		Gefunden:
C	25,4	25,1 %
H	4,2	3,8 „

n-Hexyl-quecksilber-acetat, weiße Blättchen. Schmp.:
50° (k. Th.).

0,1080 g gaben 0,1107 g CO₂ und 0,0482 g H₂O.

Berechnet für C ₈ H ₁₆ O ₂ Hg:		Gefunden:
C	27,9	27,7 %
H	4,6	5,0 „

n-Heptyl-quecksilber-acetat, weiße Blättchen. Schmp.:
45° (k. Th.).

0,1192 g gaben 0,1338 g CO₂ und 0,0511 g H₂O.

Berechnet für C ₉ H ₁₈ O ₂ Hg:		Gefunden:
C	30,1	30,5 %
H	5,0	4,8 „

n-Alkyl-quecksilber-nitrate

Die n-Alkyl-quecksilber-nitrate wurden durch Neutrali-
sation der konzentriert methylalkoholischen Lösungen der

n-Alkyl-quecksilber-basen mit Salpetersäure und Eindunsten der filtrierten Lösungen bei Unterdruck im Chlor-calcium-Exsiccator dargestellt. Die entstehenden Öle sind durch gutes Kühlen und Verreiben mit Wasser krystallin zu erhalten. Nach Abpressen auf Ton sind sie in verschlossenen Gefäßen beständig, an der Luft zerfließen sie wieder. Die Krystalle waren einheitlich, so daß sich ein nochmaliges Aufnehmen in Methanol und Wiederabscheiden erübrigte. Ein Umkrystallisieren gelang aus keinem Lösungsmittel.

Methyl-quecksilber-nitrat, weiße Prismen aus Methanol: bei 100° (k. Th.) Sintern, bei 135° Grünfärbung, bei 168° Zersetzung [Literatur^{1b}): 100°].

0,1128 g gaben 5,2 ccm N bei 22° und 750 mm.

Berechnet für $\text{CH}_3\text{O}_2\text{NHg}$:	Gefunden:
N 5,0	5,2 %

Äthyl-quecksilber-nitrat, aus Methanol: talgartige Masse, die sehr langsam krystallin wird. Schmp.: 56° (k. Th.) [Literatur^{1c}].

0,1258 g gaben 5,4 ccm N bei 20° und 753 mm.

Berechnet für $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{NHg}$:	Gefunden:
N 4,8	4,9 %

n-Propyl-quecksilber-nitrat, aus Methanol weiße Prismen. Schmp.: 75° (k. Th.).

0,1403 g gaben 5,6 ccm N bei 22° und 749 mm.

Berechnet für $\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2\text{NHg}$:	Gefunden:
N 4,6	4,5 %

n-Butyl-quecksilber-nitrat, aus Methanol: schwach gelbe Nadeln. Schmp.: 75° (k. Th.).

0,1121 g gaben 0,0620 g CO_2 und 0,0341 g H_2O .

0,1182 g „ 4,6 ccm N bei 19° und 750 mm.

Berechnet für $\text{C}_4\text{H}_9\text{O}_2\text{NHg}$:	Gefunden:
C 15,0	15,1 %
H 2,8	3,4 „
N 4,4	4,4 „

n-Amyl-quecksilber-nitrat, aus Methanol: Öl, das langsam im Exsiccator erstarrt; dann schwach gelbe Nadeln. Schmp.: 78° (k. Th.).

0,1410 g gaben 5,4 ccm N bei 22° und 750 mm.

Berechnet für $C_6H_{11}O_2NHg$:	Gefunden:
N 4,2	4,8 %

n-Hexyl-quecksilber-nitrat, aus Methanol: gelbes Öl, das unter Eiskühlung fest wird; dann schwach gelbe Blättchen. Schmp.: 75° (k. Th.).

0,1398 g gaben 5,8 ccm N bei 23° und 751 mm.

Berechnet für $C_6H_{13}O_2NHg$:	Gefunden:
N 4,0	4,2 %

n-Heptyl-quecksilber-nitrat, aus Methanol unter Eiskühlung: hellgelbe Blättchen (sehr leicht zerfließlich). Schmp.: 66° (k. Th.).

0,1607 g gaben 5,3 ccm N bei 21° und 754 mm.

Berechnet für $C_7H_{15}O_2NHg$:	Gefunden:
N 3,9	3,7 %

n-Alkyl-quecksilber-sulfate

Die n-Alkyl-quecksilber-sulfate wurden durch Neutralisation der konzentriert methylalkoholischen Basenlösung mit wäbriger Schwefelsäure dargestellt. Aus der schwach saueren Lösung erstarrten die Sulfate meist zu einem steifen Krystallbrei. Die Anfangsglieder fielen durch ihre Schwerlöslichkeit in Methanol und ihre Leichtlöslichkeit in Wasser auf. Die Löslichkeit in Wasser nimmt aber stark mit steigendem Kohlenstoffgehalt ab.

Methyl-quecksilber-sulfat, aus wenig Wasser: weiße Blättchen. Zersetzungspunkt 255°. ^{1d)}

0,1001 g gaben 0,0165 g CO_2 und 0,0101 g H_2O .

Berechnet für $C_1H_3O_2SHg$:	Gefunden:
C 4,6	4,5 %
H 1,1	1,2 „

Äthyl-quecksilber-sulfat, aus wenig Wasser: weiße Blättchen. ^{1c)} Zersetzungspunkt 199° (k. Th.).

0,0997 g gaben 0,0320 g CO_2 und 0,0160 g H_2O .

Berechnet für $C_2H_5O_2SHg$:	Gefunden:
C 8,7	8,8 %
H 1,8	1,8 „

n-Propyl-quecksilber-sulfat, aus Wasser weiße Blättchen. Zersetzungspunkt 196° (k. Th.).

0,0999 g gaben 0,0465 g CO_2 und 0,0328 g H_2O .

Berechnet für $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_4\text{SHg}_2$:		Gefunden:
C	12,4	12,7 %
H	2,4	2,8 „

n-Butyl-quecksilber-sulfat, aus Wasser und Methanol (1:1):
weiße Blättchen. Schmp.: 181° , bei 183° völlige Zer-
setzung (k. Th.).

0,1108 g gaben 0,0680 g CO_2 und 0,0307 g H_2O .

Berechnet für $\text{C}_8\text{H}_{18}\text{O}_4\text{SHg}_2$:		Gefunden:
C	15,7	15,5 %
H	3,0	3,1 „

n-Amyl-quecksilber-sulfat, aus Wasser und Methanol (1:1):
weiße Blättchen. Zersetzungspunkt 188° (k. Th.).

0,1002 g gaben 0,0680 g CO_2 und 0,0330 g H_2O .

Berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{O}_4\text{SHg}_2$:		Gefunden:
C	18,8	18,5 %
H	3,4	3,7 „

n-Hexyl-quecksilber-sulfat, aus Methanol: weiße Blättchen.
Schmp.: 173° . Zersetzungspunkt 174° (k. Th.).

0,1008 g gaben 0,0799 g CO_2 und 0,0352 g H_2O .

Berechnet für $\text{C}_{12}\text{H}_{26}\text{O}_4\text{SHg}_2$:		Gefunden:
C	21,6	21,6 %
H	3,9	4,0 „

n-Heptyl-quecksilber-sulfat, aus Methanol: weiße Blätt-
chen. Schmp.: 180° (k. Th.) unter sofortiger Zersetzung.

0,1057 g gaben 0,0981 g CO_2 und 0,0395 g H_2O .

Berechnet für $\text{C}_{14}\text{H}_{30}\text{O}_4\text{SHg}_2$:		Gefunden:
C	24,2	24,1 %
H	4,3	4,2 „

Zusammenfassung

I. Bisherige Darstellung der n-Alkyl-quecksilber-basen und
ihrer Salze. — Ursachen erneuter Bearbeitung dieser Körper-
klasse.

II. Ältere Methoden zur Herstellung der n-Alkyl-queck-
silber-halogenide. — Darstellung der für diese Untersuchung
benötigten Alkohole und Alkyl-bromide. — Jetzige Darstellung
der n-Alkyl-quecksilber-bromide. — Gewinnung der entsprechen-
den Chloride und Jodide über die Lösungen der freien Basen. —

Gesetzmäßigkeiten bei Löslichkeit, Schmelzpunkt und Desinfektionskraft.

III. Frühere Versuche zur Darstellung der freien n-Alkyl-quecksilber-hydroxyde. — Neue Methode zu ihrer Gewinnung. — Eigenschaften dieser Körperklasse.

IV. Ergebnisse der Leitfähigkeitsmessungen der n-Alkyl-quecksilber-basen. — Frühere Beobachtungen.

V. Bisherige Darstellung eines Alkyl-quecksilber-cyanids. — Seine Verwendung als Blausäure-Reagens. — Neue Darstellung der Cyanide. — Darstellung und Eigenschaften der n-Alkyl-quecksilber-acetate, -nitrate und -sulfate.

Mitteilung aus der Organischen Abteilung
des Chemischen Instituts der Universität Rostock

Studien zur Truxin- und Truxillsäuresynthese¹⁾

Von

F. Bachér

Mit 3 Figuren

(Eingegangen am 22. November 1928)

In einer vorläufigen Mitteilung über die Synthese einer Truxinsäure²⁾ habe ich darauf hingewiesen, daß diese besonders deswegen von Wert sein müßte, weil ein Beweis für die Gültigkeit der für die Truxill- und Truxinsäuren³⁾ allgemein angenommenen Cyclobutanformel bisher nicht streng erbracht war. Die Säuren waren künstlich nur erhalten worden durch Lichtpolymerisation der Zimtsäure bzw. Allozimtsäure⁴⁾ oder durch Oxydation Photodimerer solcher Verbindungen⁵⁾, die das Skelett der Zimtsäure $C_6H_5-CH=CH-C\begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix}$ aufweisen, also durch einen Vorgang, für den nach unseren heutigen

¹⁾ Habilitationsschrift, Rostock, Juni 1928. — Ein Teil der hier nicht wieder mitgeteilten experimentellen Ergebnisse wurde in einer „Vorläufigen Mitteilung“ in den Berichten der Deutschen Chemischen Gesellschaft 61, 548 (1928) veröffentlicht.

²⁾ Bachér, Ber. 61, 548 (1928).

³⁾ Zur Nomenklatur vgl. Stoermer u. Laage, Ber. 54, 77 (1921); Stoermer, Ber. 55, 1871 (1922).

⁴⁾ Riiber, Ber. 35, 2908 (1902); Ciamician u. Silber, Ber. 35, 4129 (1902); Stobbe, Ber. 52, 686 (1919); Stoermer u. Foerster, Ber. 52, 1255 (1919); Stoermer, Ber. 54, 80 (1921); de Jong, Ber. 55, 462 (1922); Stobbe u. Steinberger, Ber. 55, 2229 (1922); de Jong, Ber. 58, 2416 (1925); Stobbe u. Lehfeldt, Ber. 58, 2428 (1925).

⁵⁾ Cinnamal-malonsäure: Riiber, Ber. 35, 2414 (1902); Stobbe, Ber. 44, 870 (1911); Kohler, Am. 28, 283 (1902). Cinnamal-benzylcyanid: Stobbe, Ber. 45, 8398 (1912); Chem.-Ztg. 46, 915 (1922); Stobbe u. Kuhrmann, Ber. 58, 85 (1925). α -Methyl-cinnamal-essigsäure: Macleod, Am. 44, 331 (1910).

Kenntnissen allgemein gültige Gesetzmäßigkeiten nicht aufgestellt werden können. Abgesehen von der Sicherstellung der Konstitution der durch den in der Natur sicher häufig getätigten Lichtpolymerisationsvorgang in diesem Falle gebildeten Körper beansprucht der Aufbau der Truxill- und Truxinsäuren insofern ein gewisses Interesse, weil wir es mit Körpern zu tun haben, die wenigstens in einigen ihrer stereoisomeren Formen in der belebten Natur, und zwar in der Cocapflanze¹⁾ vorkommen.

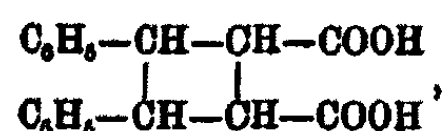
Weiterhin aber konnte erhofft werden, durch die Arbeiten zur Synthese dieser Cyclobutankörper einen Beitrag zu liefern zu der gerade in den letzten Jahren so häufig bearbeiteten Frage der relativen Bildungsleichtigkeit ringförmiger Kohlenstoffverbindungen und ihrer Abhängigkeit von der Art und Zahl der Substituenten. In diesem Zusammenhang mag zum Ausdruck gebracht werden, daß experimentelle Befunde nach dieser Richtung hin nicht, wie es häufig auch noch in neuerer Zeit geschieht, in Zusammenhang gebracht werden dürfen mit der Prüfung der Spannungstheorie: es kann keinem Zweifel unterliegen, daß die Leichtigkeit des Ringschlusses zu der Spannung des entstehenden Ringsystems nicht in einfacher Beziehung steht, auch nicht, wenn man die für die entsprechenden nicht-substituierten ringförmigen Kohlenwasserstoffe bei Annahme regulärer Tetraederkohlenstoffatome errechneten Winkelspannungen der Betrachtung zugrunde legt. Solange wir keinen Anhalt dafür haben, wie und in welcher Weise die nicht am Ringschluß beteiligten Valenzen vom regulären Tetraederwinkel abgelenkt werden können durch verschiedenartige Substitution — wodurch die Spannung im Ring vermindert, bzw. aufgehoben (Ringstabilisierung durch Substitution) oder aber der Ring selbst stark deformiert werden könnte —, und solange wir auch nichts darüber auszusagen vermögen, welche Lage, wenigstens bevorzugt, die an der Ringbildung beteiligten Kohlenstoffatome in den kettenförmigen Ausgangsmaterialien haben, können wir weder auf Grund der Beständigkeit einer ringförmigen Verbindung über die Spannung etwas Positives aussagen, noch viel weniger aber aus der Feststellung der Ringschlußgeschwin-

¹⁾ Hesse, Ann. Chem. 271, 180 (1892); vgl. Stoermer u. Laage, Ber. 54, 88 (1921).

digkeit Rückschlüsse auf diese ziehen. — Zudem ist, wie erwiesen, die Ringbildung weitgehend abhängig von der Art der angewandten Reaktion. Während z. B. im Licht leicht aus Zimtsäure Truxillsäure entsteht, versagten, wie im folgenden dargelegt, fast alle Methoden der synthetischen Chemie sonst, Ringschluß unter Bildung dieser Säuren herbeizuführen.

Die Resultate der Arbeit sagen daher, auch in Verbindung mit schon bekannten Eigenschaften anderer Cyclobutankörper, nichts aus über die Spannungsverhältnisse in Vierringsystemen. Auch ließen sich zum Ringschluß im beabsichtigten Sinne geeignete Stoffe nicht in der erwünschten Mannigfaltigkeit und Abwandlungsfähigkeit bezüglich der Substituenten darstellen, so daß es möglich gewesen wäre, das Problem der Beeinflussung der Ringbildung durch an Zahl und Art verschiedene Substituenten auf eine experimentell breite Basis zu stellen. Dagegen erlaubte der Vergleich des Verhaltens zweier Stereoisomerer in dem Falle, in dem nur mit dem einen die Vierringsynthese durchführbar war, wegen der sonstigen Gleichartigkeit der Verbindungen und Reaktionsbedingungen gewisse Rückschlüsse, auf die weiter unten (S. 318) eingegangen wird.

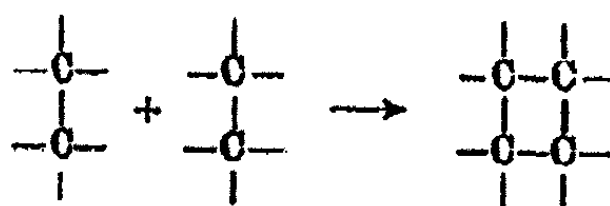
Die Versuche erstreckten sich im wesentlichen auf die Synthese der 3, 4 - Diphenyl - cyclobutan - 1, 2 - dicarbonsäuren (Truxinsäuren):



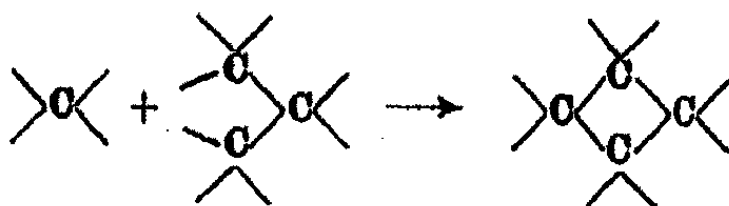
nur gelegentlich wurden Methoden zur Darstellung der 2, 4 - Diphenyl - cyclobutan - 1, 3 - dicarbonsäuren (Truxillsäuren) erprobt. Um von dem beabsichtigten Ziel der Arbeit nicht allzusehr abgeführt zu werden, wurden die Versuche stets abgebrochen, wenn sich herausgestellt hatte, daß der Verlauf der Reaktion in einer Richtung erfolgt war, die die Erreichung des Zieles ausschloß. Dadurch blieb eine Reihe von Fragen ungeklärt, die teilweise später weiter verfolgt werden sollen.

Theoretisch sind drei prinzipiell verschiedenartige Wege beschreibbar, um durch Synthese Cyclobutankörper darzustellen:

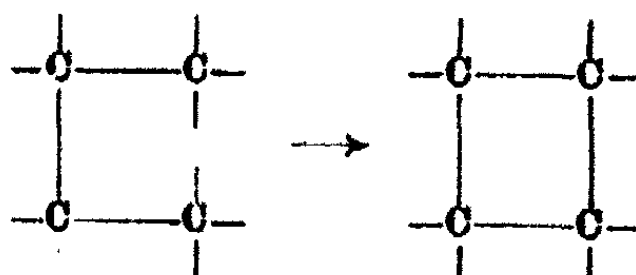
1. Verknüpfung von je zwei benachbarten Kohlenstoffatomen zweier gleichartiger oder verschiedenartiger Molekeln:



2. Ringschluß durch doppelte Verknüpfung eines Kohlenstoffatoms mit zwei durch ein anderes Kohlenstoffatom getrennten Kohlenstoffatomen einer anderen Molekel:



3. Intramolekulare Verkettung zweier in 1,4-Stellung zueinander stehender Kohlenstoffatome einer kettenförmigen Verbindung:



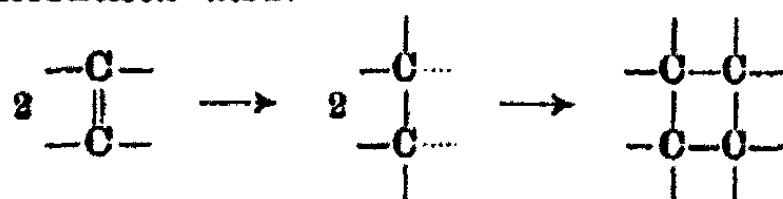
Zahlreiche Versuche haben gezeigt, daß die beiden zuerst genannten Wege zur Synthese der Truxin- oder Truxillsäuren praktisch nicht brauchbar waren. In allen Fällen trat entweder keine Umsetzung ein, oder aber die Reaktion verlief in einer völlig anderen Richtung: die theoretisch mögliche Vierringbildung bleibt aus zugunsten der mannigfaltigen „Ausweichreaktionen“.

Versuche zur Synthese gemäß Schema 1

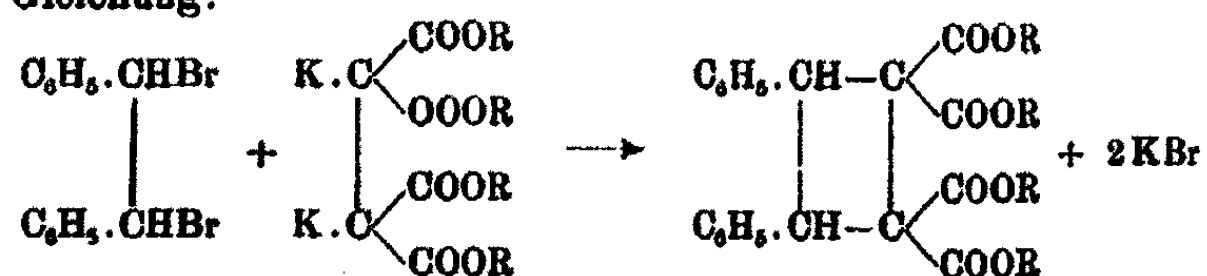
Der Mißerfolg bei diesen Versuchen ist um so bemerkenswerter, als ja im Licht, wie erwähnt, die Truxillsäure außerordentlich leicht durch Verknüpfung zweier Molekeln Zimtsäure gebildet wird. Es ist aber darauf hinzuweisen, daß die energetischen Verhältnisse bei photochemischen Reaktionen von einer ganz anderen Größenordnung sind, als bei gewöhnlichen chemischen Umsetzungen, und daß gerade die Doppelbindung im Licht ihre ungesättigte Natur erfahrungsgemäß ganz besonders verstärkt, so daß der auch von Schlenk¹⁾ auf Grund seiner

¹⁾ Schlenk u. Marcus, Ber. 47, 1664 (1914); vgl. auch: Steinkopf u. Wolfram, Ann. Chem. 430, 130 (1928).

Untersuchungen über die Alkalimetalladdition ausgesprochene nahe Zusammenhang zwischen Doppelbindung und freien Radikalen offensichtlich wird:

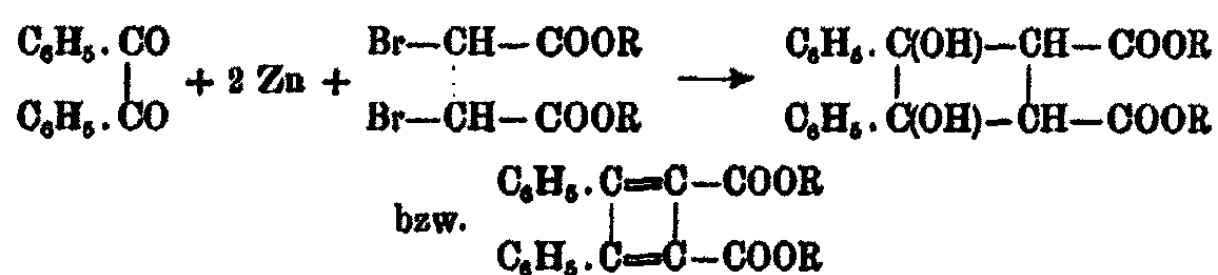


Bei dem Versuch, durch Einwirkung von Stilbendibromid in Toluollösung auf die Dikaliumverbindung des Äthantetracarbonsäureäthylesters die Vierringsynthese im Sinne der Gleichung:



zu verwirklichen, entsteht — die Reaktion tritt erst nach stundenlangem Kochen merklich ein — unter Abspaltung von Brom als Bromkalium lediglich Stilben.

Es wurde weiterhin versucht, in Analogie zur Darstellung des 2,3-Diphenyl-2,3-dioxy-adipinsäureesters¹⁾, durch Einwirkung von Zink auf Dibrombernsteinsäureester oder Isodibrombernsteinsäureester und Benzil



zum Vierring zu gelangen. Bei dieser Reaktion, die zudem nur äußerst langsam und unvollkommen verläuft, konnte neben harzigen Produkten nur Hydrobenzoin (Schmp. 134°) isoliert werden. Die Bildung dieses Körpers dürfte so zu erklären sein, daß primär abgespaltener Bromwasserstoff mit Zinkmetall reduzierend auf Benzil eingewirkt hat.

Danach beruht in beiden Fällen der Mißerfolg auf der Tendenz der Dihalogenide mit benachbarten Halogenatomen, in die entsprechenden halogenärmeren oder halogenfreien un-

¹⁾ Beschke, Ann. Chem. 384, 148, 152 (1911).

gesättigten Verbindungen überzugehen. Derartige Beobachtungen sind ja häufig gemacht. Es sei hier vor allem auf die vergeblichen Versuche hingewiesen, nach jener ersten Reaktion die nicht phenylierte Verbindung¹⁾ unter Verwendung von Äthylen-di-halogeniden (an Stelle von Stilbendibromid) darzustellen. Selbst der nach der Spannungstheorie fast spannungsfreie Fünfring konnte nicht durch Einwirkung von Äthylenbromid auf die Dinatriumverbindung des 1,1,3,3-Propan-tetracarbonsäureesters²⁾ erhalten werden, während beispielsweise Methylen- und Trimethylen-dihalogenide mit dem Dinatrium-äthantetracarbonsäureester sich gut zu Drei- und Fünfringverbindungen umsetzen.³⁾ Da ich unter völligem Ausschluß von Alkohol arbeitete, wird man zu der Annahme geführt, daß nicht etwa nur Natriumalkoholat die Dihalogenverbindungen „nutzlos“ zersetzen, sondern daß auch die Alkaliverbindungen der Malonester sich in dieser Beziehung ebenso verhalten, ja daß die Halogenabspaltung solcher 1,2-Dihalogenide unter den verschiedensten Bedingungen leicht erfolgt; entsteht doch beispielsweise auch bei der Einwirkung von Magnesium auf Äthylen-dibromid im wesentlichen Äthylen.⁴⁾

Somit erweisen sich die Dihalogenide mit benachbarten Halogenatomen als ungeeignet zur Synthese cyclischer Verbindungen⁵⁾, wenigstens in den Fällen, in denen die Reaktionsgeschwindigkeit der zum Ringschluß führenden Reaktion nicht so erheblich ist, daß sie mit der Zersetzung der Dihalogenide erfolgreich zu konkurrieren vermag.

Bevor ich zur Besprechung der Versuche zur Vierringbildung nach Schema 2 (vgl. S. 304 u. 307) übergehe, sei hier noch eine Beobachtung vermerkt, die ich bei der Darstellung der Dikaliumverbindung des Äthantetracarbonsäureesters machte: Während der Äthylester auch bei vollständiger Abwesenheit

¹⁾ Kötze u. Spiess, dies. Journ. [2] 64, 399 (1901).

²⁾ Kötze u. Spiess, dies. Journ. [2] 68, 154 (1903).

³⁾ Kötze u. Spiess, dies. Journ. [2] 64, 394 (1901).

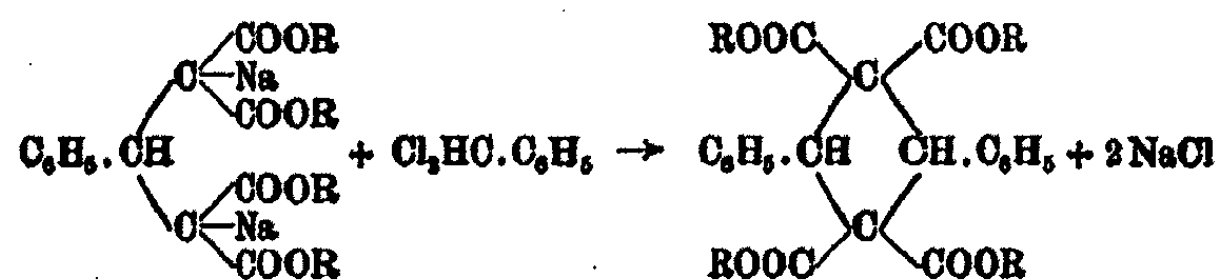
⁴⁾ Ahrens u. Stapler, Ber. 38, 1298, 3259 (1905); Bischoff, Ber. 38, 2078 (1905); Tissier u. Grignard, Compt. rend. 132, 886 (1901).

⁵⁾ Es gelang allerdings die Synthese der 1,1-Cyclopropan-dicarbonsäure aus Dinatrium-malonester und Äthylenbromid [Perkin, Soc. 47, 807 (1885); Stohmann u. Kleber, dies. Journ. [2] 45, 478 (1892); vgl. Fittig u. Röder, Ber. 16, 372 (1883); Ann. Chem. 227, 13 (1885).

von Alkohol beim Erwärmen mit möglichst fein zerstäubtem Kaliummetall in Toluollösung¹⁾ quantitativ die Dikaliumverbindung bildet, setzt sich der Methylester selbst bei stundenlangem Kochen der Toluollösung mit äußerst fein zerstäubtem Kalium in keiner Weise um; das ganze Metall bleibt völlig blank und unangegriffen. Auch Zugabe von einigen Tropfen Methanol löst die Reaktion nicht aus; die Dikaliumverbindung des Methylesters läßt sich im Gegensatz zum Äthylester nur mit Alkoholat darstellen. Diese Beobachtung erscheint gerade bei einem Malonsäureester besonders bemerkenswert, um so mehr, als neuere Untersuchungen dargetan haben, daß Kaliummetall auch auf Monocarbonsäureester unter Enolisierung der Carboxylgruppe einwirkt (vgl. auch S. 315).

Versuche zur Synthese nach Schema 2

In ganz anderer Richtung als beabsichtigt verlief der Versuch, die Truxillsäure aufzubauen über die entsprechende Tetracarbonsäure durch Einwirkung von Benzalchlorid (oder -bromid) auf die Dialkaliverbindung des 2-Phenyl-propan-1,1,3,3-tetracarbonsäureesters nach dem Schema:



Es wurde bei dieser Umsetzung als einziges isoliertes Reaktionsprodukt der Benzal-malonsäureester erhalten, der sich nur durch Abspaltung eines Malonesterrestes aus dem 2-Phenyl-propan-1,1,3,3-tetra-carbonsäureester bilden kann:



Dies negative Ergebnis zeigt klar, daß man von dem Ausbleiben eines Ringschlusses keine Rückschlüsse auf die

¹⁾ Kötze u. Stalman, dies. Journ. [2] 63, 169 (1903), konnten eine vollständige Umsetzung nicht erzielen, wohl infolge zu grober Korngröße des suspendierten Metalls.

Spannung des erwarteten Ringes ziehen darf, wenn man es in Parallele setzt mit dem Resultat der gleichen Reaktion zwischen den nichtphenylierten Substanzen: aus 1,1,3,3-Propan-tetra-carbonsäureester und Methylenjodid entsteht leicht und glatt der 1,1,3,3-Cyclobutan-tetra-carbonsäureester¹⁾, genau, wie übrigens auch der 1,1-Cyclobutan-dicarbonsäureester²⁾ (und dessen Halbnitril³⁾) mit guter Ausbeute aus Dinatrium-malonester und 1,3-Dihalogenpropan erhalten wird. In beiden Fällen handelt es sich um die Synthese des Vierrings, der nach der klassischen Spannungstheorie stets die gleiche, aus der Ablenkung der den Ring bildenden Valenzen vom regulären Tetraederwinkel errechenbare Spannung besitzt, gleichgültig, wie viel und welche Substituenten der Ring trägt. In Wahrheit werden nun allerdings sicher die Substituenten je nach Art, räumlicher Ausdehnung und Schwere auch die Winkel innerhalb des Ringes beeinflussen und so einen Einfluß auf seine Spannung ausüben, der sich rechnerisch nicht erfassen läßt, wie man sich überhaupt wird daran gewöhnen müssen, die Moleküle hinsichtlich ihrer inneren „Spannung“ mehr als ein einheitliches Ganzes anzusehen und nicht nur willkürlich einen gerade interessierenden Teil zu betrachten. Würde man nun aber aus der Gegenüberstellung jener Ergebnisse synthetischer Versuche die Folgerung ziehen, daß die Einführung der beiden Phenylgruppen die Spannung des Ringes erhöht, da Ringbildung in diesem Falle ausbleibt, so würde man sich in Widerspruch setzen mit den Erfahrungen, die man hinsichtlich der Beständigkeit der phenylierten und nichtphenylierten Cyclobutankörper⁴⁾ gemacht hat. Der Grund des Ausbleibens der Vierringbildung im Falle oben dürfte eben lediglich darin zu suchen sein, daß die Reaktionsgeschwindigkeit der möglichen „Ausweichreaktion“ hier besonders groß ist. Jedenfalls kann weder aus der „Beständigkeit“, die eben-

¹⁾ Gutzeit u. Dressel, Ann. Chem. 256, 199 (1890).

²⁾ Perkin, Soc. 51, 2 (1887); Kisser, Z. 87, 507; Chem. Zentralbl. 1905, II, 761.

³⁾ Carpenter u. Perkin, Soc. 75, 980 (1899).

⁴⁾ Vgl. dazu die Angaben bei Willstätter u. Bruce, Ber. 40, 3980 (1907) einerseits und bei Stobbe u. Zschoch, Ber. 56, 676 (1923); Stoermer u. Bachér, Ber. 57, 15 (1924) andererseits.

falls abhängig ist von der „Ringöffnungsreaktion“¹⁾, noch aus der Bildungseichtigkeit sicher auf die Ringspannung geschlossen werden.

Versuche zur Synthese nach Schema 3

Schienen somit Versuche, durch gleichartige Verknüpfung zweier Kohlenstoffatome von zwei verschiedenen Molekülen zu Cyclobutankörpern der Truxin- oder Truxillsäurereihe zu gelangen, wenig aussichtsreich, so durfte erwartet werden, daß unter günstigen Verhältnissen Ringschluß innerhalb ein und derselben Molekel zu erzwingen sein müsse. Als Ausgangsmaterial kamen solche diphenylierten Carbonsäuren mit offener Kette in Betracht, die an den zum Ringschluß bestimmten Kohlenstoffatomen reaktionsfähige Gruppen tragen; dabei konnte der Ringschluß — zur Synthese der Truxinsäuren — entweder ermöglicht werden durch Verkettung der beiden die Phenylgruppen tragenden Kohlenstoffatome oder durch Verknüpfung der zu den Carboxylgruppen α -ständigen Kohlenstoffatome.

Da die Truxin- und Truxillsäuren sich im allgemeinen²⁾ als äußerst stabil³⁾ erwiesen haben, war im übrigen wenig zu fürchten, daß bei den in Frage kommenden Verknüpfungsreaktionen etwa der zunächst entstehende Vierring wieder gesprengt würde. Dagegen war bei unserer heutigen Kenntnis vom Aufbau kettenförmiger Verbindungen nicht zu übersehen, ob die acyclische Molekel die nach dem Prinzip der freien Drehbarkeit der tetraedrischen Kohlenstoffatome an sich mögliche für den Ringschluß geeignete Form besitzt oder doch einzunehmen imstande ist. Die letztere Möglichkeit wird abhängig sein einmal von der Stärke der Kraftwirkungen, durch die gewisse Atome oder Atomgruppen durch Wechselwirkung aufeinander innerhalb der Molekel in bestimmten bevorzugten

¹⁾ Vgl. dazu Stoermer, Schenk u. Pansegrau, Ber. 60, 2566 (1927).

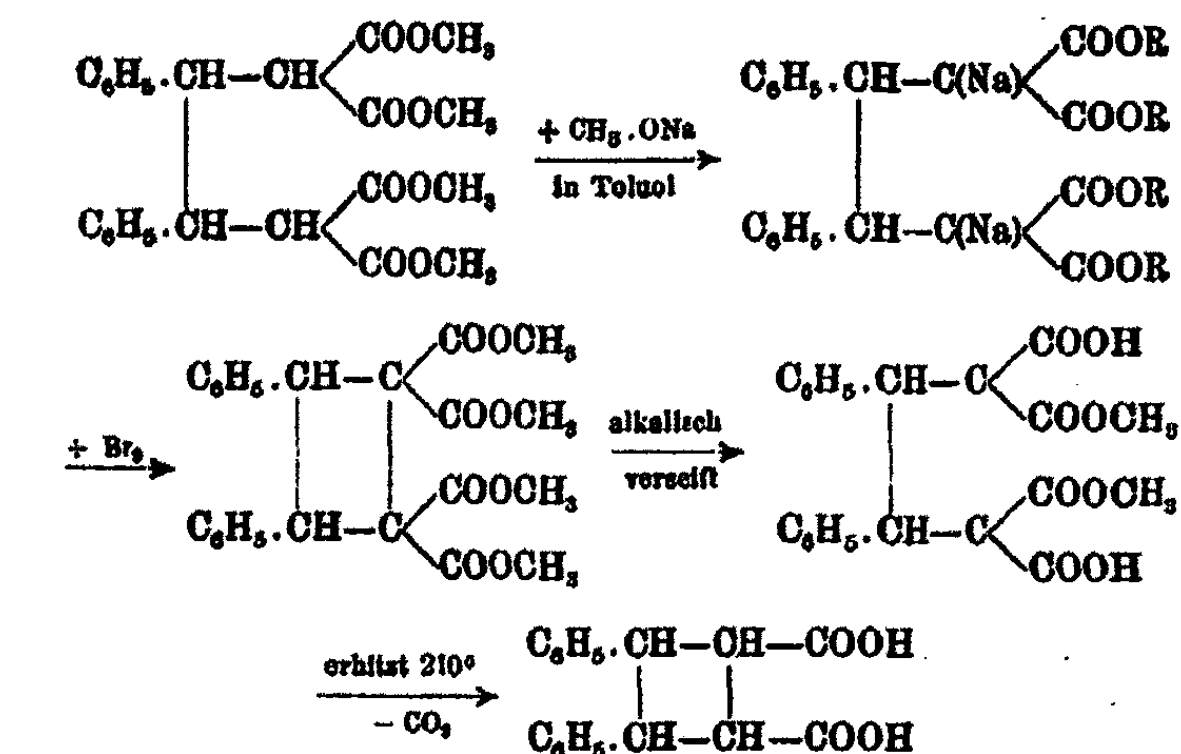
²⁾ Vgl. dazu die Abbauprobe von Stoermer, Schenk u. Pansegrau, Ber. 60, 2568 (1927).

³⁾ Vgl. dazu Stobbe u. Zschoch, Ber. 56, 676 (1923); Stoermer u. Bachér, Ber. 57, 15 (1924): Die α -Truxillsäure zersetzt sich selbst beim Trockendestillieren über 300° nicht vollständig.

Stellungen fixiert werden und von der Größe der hierdurch bedingten Abweichung von der zum Ringschluß günstigsten Lage, sowie andererseits von der Art der Reaktion, die zur Herbeiführung des Ringschlusses angewendet wird; der durch diese Umsetzung zu erzielende Arbeitsaufwand kann um so mehr voll zur Überwindung der „Spannung“ beim Vierringschluß ausgenutzt werden — den Idealfall gänzlichen Fehlens der Möglichkeit von Ausweichreaktionen angenommen — je weniger groß die Arbeit ist, durch die das Molekül zunächst in die zum Ringschluß geeignetste Form gezwungen werden muß.

Die Geeignetheit des Ausgangsmaterials und der dadurch bedingten Art der zur Herbeiführung des Ringschlusses angewendeten Reaktion läßt sich nach unseren heutigen Kenntnissen nicht voraussagen, sondern lediglich durch das Experiment sicherstellen. Es ist zu hoffen, daß die Entwicklung der Untersuchung mittels Röntgenstrahlen hier Abhilfe schafft.

Die Synthese der Truxinsäure ließ sich wie mitgeteilt¹⁾ verwirklichen durch Ringschließung zwischen den 1,4-Kohlenstoffatomen des 2,3-Diphenyl-butan-1,1,4,4-tetra-carbonsäure-tetra-methylesters, halbseitige Verseifung und Kohlendioxyd-
abspaltung gemäß der Formelfolge:²⁾



¹⁾ Bachér, a. a. O.

²⁾ Die sterische Konfiguration ist hier zunächst unberücksichtigt geblieben.

Nach ausgedehnten Versuchen, den für die Synthese als Ausgangsmaterial notwendigen 2,3-Diphenyl-butan-1,1,4,4-tetracarbonsäure-tetra-methylester mit guten Ausbeuten aus zugänglichem Material darzustellen, wurde schließlich wieder auf die mitgeteilte¹⁾ Darstellung aus Benzal-malonsäuremethylester durch Reduktion mittels Aluminiumamalgam zurückgegriffen.

Über die Reduktion des Benzal-malonsäureesters mit Aluminiumamalgam

Die zahlreich durchgeführten Reduktionen lassen erkennen, daß die Methode der Hydrierung mit Aluminiumamalgam — wie übrigens auch die mit anderen Amalgamen²⁾ — noch keineswegs durchgearbeitet ist. Trotz mehrfach abgeänderter Arbeitsbedingungen — Änderung der Konzentration der Lösung, der Temperatur, der Lösungsmittel, der angewandten Sublimatmenge zur Amalgamierung, der Oberfläche, der Blechstärke des Aluminiums, der Art und Menge des Wasserzusatzes — konnten mit Sicherheit die Bedingungen zur Erreichung der größtmöglichen Ausbeute an dimolekularem Ester nicht ermittelt werden. Zusätze von Alkohol waren beim Arbeiten in ätherischer Lösung stets von Vorteil.

Zuweilen hörte die Wirkungsweise des Amalgams in dem einen Gefäß ohne erkennbare Gründe auf, während sie in dem anderen Gefäß, unter genau gleichen Bedingungen mit denselben Materialien angesetzt, weitergeht. In einigen solchen Fällen konnte die Reduktion dadurch wieder in Gang gebracht werden, daß das amalgamierte Aluminiumblech³⁾ mit Methanol ausgekocht wurde, woraus man auf eine Oberflächenwirkung schließen muß. Dagegen erwies sich, wenigstens hinsichtlich der Ausbeute an dimolekularem Reduktionsprodukt, sowohl

¹⁾ Bachér, a. a. O.

²⁾ Vgl. dazu: Steinkopf u. Wolfram, Ann. Chem. 490, 118 f. (1928); Boßseken u. Cohen, Kon. Akad. d. Wet. Amsterdam 16, 91, 982; 17, 849 (1915); Chem. Zentralbl. 1915, I, 1875; Cohen, Rec. trav. chim. 38, 72, 113 (1919); Chem. Zentralbl. 1919, I, 882, III, 160; Higginbotham u. Lapworth, Chem. Zentralbl. 1923, III, 738; Willstätter, Seitz u. Bumm, Ber. 61, 872 (1928).

³⁾ Es wurde zu den letzten Versuchen schließlich stets Aluminiumblech (Merck) von 0,1 mm Stärke verwendet.

dauerndes Rühren wie auch die Größe der Oberfläche als belanglos, da mit 0,5 mm und 0,1 mm starkem Aluminiumblech bei gleicher angewandter Gewichtsmenge prinzipiell keine andere Zusammensetzung des Endproduktes erzielt wurde. Auch konnte kein unmittelbarer Zusammenhang festgestellt werden zwischen der mehr oder minder stürmischen Entwicklung von molekularem, also ungenütztem gasförmigem Wasserstoff einerseits und dem molekularen oder dimolekularen Verlauf der Hydrierung andererseits, wobei allerdings bemerkt sei, daß es sich um Schätzungen nach Augenmaß handelt; exakte Messungen des Ausnutzungskoeffizienten¹⁾ zur Feststellung etwaiger Abhängigkeit des Verlaufs der Reduktion nach der mono- oder dimolekularen Seite hin von diesem wurden nicht angestellt. Zu bemerken ist, daß das Aluminiumblech mit einer eisernen¹⁾ Schere zerschnitten war, wodurch möglicherweise katalytische Beeinflussung stattfindet; für derartige Einflüsse spricht unter Umständen auch die frühere Beobachtung²⁾, daß die Wirksamkeit des Aluminiumamalgams weitgehend abhängig ist von der Reinheit des angewandten Aluminiums.

Es wurde schließlich gefunden, daß man die besten Ausbeuten an dem Gemisch der beiden möglichen isomeren 2,3-Diphenyl-1,1,4,4-tetracarbonsäure-tetramethylester erhält, wenn man in Methanollösung ohne Zusatz von Wasser arbeitet; auch braucht man das Aluminium nicht vorher zu amalgamieren, sondern man versetzt zweckmäßiger die methylalkoholische Lösung des Esters nach Zugabe des zerschnittenen Aluminiumblechs nach und nach mit einer gering-prozentigen Lösung von Sublimat in Methanol. Das ganze Verfahren wird zudem angenehm beschleunigt, da man bereits nach 12stündigem Stehen aufarbeiten kann.

Über die Addition von Kaliummetall
an den Benzalmalonsäureester und eine Parallele zur
Hydrierung mittels Aluminiumamalgam

Von besonderem Interesse hinsichtlich der Wirkungsweise des Aluminiumamalgams ist ja die Beobachtung, daß gerade

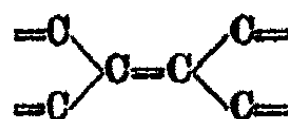
¹⁾ Willstätter, Seitz u. Bumm, a. a. O.

²⁾ Thiele u. Merck, Ann. Chem. 415, 265 Anm. 2 (1918).

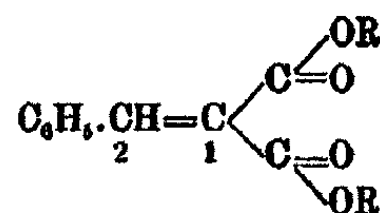
bei Verwendung dieses Reduktionsmittels häufig „di-molekulare“ Hydrierungen stattfinden. Es ergibt sich hier — ähnlich wie das Willstätter¹⁾ kürzlich ausgesprochen hat — ein naher Zusammenhang mit den Ergebnissen der Arbeiten Schlenks²⁾ und Mitarbeiter über die Addition von Alkalimetall an Doppelbindungen, der für den vorliegenden Fall des Benzalmalonsäureesters experimentell erhärtet werden konnte.

Die Tatsache der Entstehung dimolekularer Reduktionsprodukte in einzelnen Fällen von Hydrierungen unter bestimmten Bedingungen und der gelegentlichen Bildung gesättigter dimolekularer Dialkaliverbindungen aus ungesättigten Verbindungen läßt die Möglichkeit einer einheitlichen Erklärung beider Erscheinungen zu: in beiden Fällen haben die Kohlenstoffatome, die durch die Doppelbindung verknüpft sind, infolge verschiedenartiger Substitution ein untereinander verschieden großes Bestreben, sich mit Wasserstoff oder Alkalimetall zu verbinden; ist der Unterschied groß genug, so wird es praktisch möglich sein, zunächst nur ein Wasserstoff- oder Alkaliatom zu addieren, während das so gebildete „Radikal“ leichter mit einem zweiten ebenso gebildeten Radikal die dimolekulare gesättigte Verbindung bildet, als daß es mit einem weiteren Wasserstoff- oder Alkalimetallatom zum monomolekularen Körper zusammentritt.

Da nach Schlenk³⁾ Verbindungen mit der Valenzanordnung



sich an beiden Kohlenstoffatomen der Doppelbindung als besonders additionsbereit für Alkalimetalle erwiesen, stand zu erwarten, daß der Benzalmalonsäureester

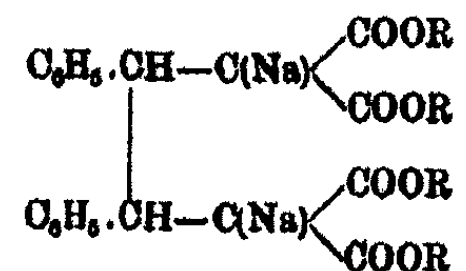


¹⁾ Willstätter, Seitz u. Bumm, a. a. O. — Die Mitteilung erfolgte nach Abschluß dieser Arbeit.

²⁾ Schlenk, Appenrodt, Michael u. Thal, Ber. 47, 478 (1914); Schlenk, Sitzber. der Preuß. Akad., Berlin 1927, 154.

³⁾ Schlenk: „Organometallverbindungen“, Absatz: „Organometallverbindungen“, Abschnitt III, in Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, II. Aufl., S. 965 (Leipzig 1924).

Alkalimetall am Kohlenstoff 1 addieren würde und daß bei genügend großer Differenziertheit der Additionsbereitschaft gegenüber dem Kohlenstoffatom 2 — die allerdings durch die Substitution durch Phenyl immerhin geschwächt erscheinen muß — das dimolekulare Produkt



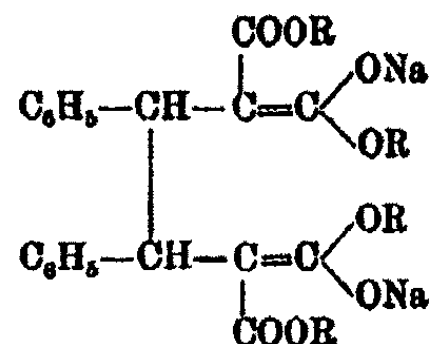
entstehen mußte. Tatsächlich konnte nun auch durch Behandeln des Benzalmalonsäureesters mit einem Mol Kalium in einer Wasserstoffatmosphäre unter kochendem Toluol und nachträgliches Zersetzen der braunen gallertigen, durch Zusatz von Äther körnig werdenden Alkaliverbindung der 2,8-Diphenyl-butan-1,1,4,4-tetracarbonsäuremethylester, allerdings nur in seiner hochschmelzenden Form, gewonnen werden, der auch beim Hydrieren mittels Aluminiumamalgam entsteht. Es verhält sich also beim Reduzieren mit letzterem der Wasserstoff „in statu nascendi“ — diese bisher gebräuchliche Ausdrucksweise beweist die heute noch bestehende völlige Unkenntnis vom Wesen der Metallamalgam-Reduktionen — in diesem Fall genau wie Alkalimetall und es ergibt sich die Frage, ob diese Parallele nicht nur eine scheinbare ist, oder anders ausgedrückt, ob nicht auch beim Arbeiten mit Amalgam primär das Metall addiert wird. Für das Alkali-amalgam hat Willstätter¹⁾ kürzlich diesen Schluß gezogen, doch fragt es sich, ob man für diese Amalgame einen besonderen von der Wirkungsweise der anderen Amalgame abweichenden Mechanismus anzunehmen gezwungen ist. Die Fragen können heute noch nicht beantwortet werden.

Der nach der dargestellten Auffassung vom differenzierten Additionsbestreben der beiden „ungesättigten Kohlenstoffatome“ naheliegende Versuch, die Ausbeute an dimolekularem Produkt dadurch zu steigern, daß man die Wirkungsweise des Aluminiumamalgams so weit durch geeignete Katalysatoren

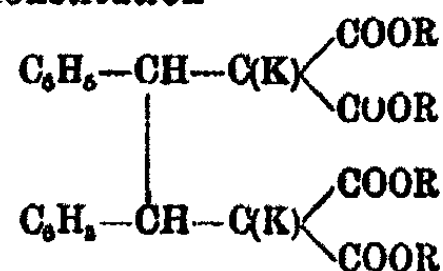
¹⁾ Willstätter, Seitz u. Bamm, a. a. O.

hemmt, daß gerade noch das bevorzugte Kohlenstoffatom 1 additionsfähig bleibt, ließ sich bisher leider nicht verwirklichen, weil eine künstliche Vergiftung des Amalgams nicht zu erzielen war. Auch die Herabsetzung des auf der gleichen Oberfläche und Gewichtsmenge Aluminium niedergeschlagenen Quecksilbers durch Anwendung von fallenden Mengen Sublimat bei Bereitung des Amalgams brachte die gewünschten Erfolge ebensowenig, wie die Steigerung der Konzentration der Esterlösung, die das Zusammentreten der „Radikale“ erleichtern sollte.

Die besprochene Einwirkung von Alkalimetall auf den Benzalmalonsäureester unter Bildung der Dikaliumverbindung des hochschmelzenden 2,3-Diphenyl-1,1,4,4-tetracarbonsäureesters ist noch insofern von Interesse, als durch die Einwirkung von Kalium auf diesen letzteren Ester die erwartete Dikaliumverbindung nicht erhalten werden konnte; jedenfalls wird das Ausgangsmaterial durch Zerlegen des Reaktionsproduktes mit verdünnter Salzsäure nicht wieder zurückerhalten.¹⁾ Es ist im übrigen durchaus möglich, daß die durch Verknüpfung zweier Mole Benzalmalonsäureester mittels Anlagerung von Alkalimetall erhaltene Dialkaliverbindung überhaupt nicht identisch ist mit dem Produkt der Einwirkung von Alkoholat auf den Ester. Es ist wahrscheinlich, daß wir es in letzterem Fall nicht mit einer wahren Organometallverbindung zu tun haben, sondern mit einer Metallverbindung der Enolform:



während im ersteren Fall nach den Darlegungen nur eine Verbindung von der Konstitution



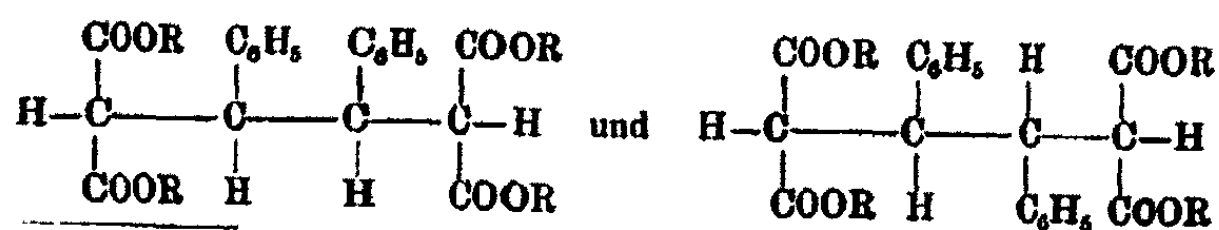
¹⁾ Bachér, a. a. O.

entstehen kann. Leider konnte diese letztere Verbindung noch nicht unmittelbar zur Synthese durch Umsetzung mit Brom benutzt werden, da stets ungenutztes Kalium zugegen bleibt und eine Abtrennung davon schwierig ist. Es ist nicht unmöglich, daß die eventuelle Verschiedenheit der beiden Metallverbindungen auch in deren Reaktionen Ausdruck findet.

Durch einen Orientierungsversuch mit Zimtsäure-methylester konnte festgestellt werden, daß die Anlagerung von Alkalimetall an ungesättigte Säureester, die infolge der Anwesenheit eines α -ständigen Wasserstoffatoms zur Enolisierung fähig sind, in anderem Sinne und auch erheblich leichter erfolgt, als oben für den Benzalmalonester, bei dem die Enolisierung der Carboxylgruppe ausgeschlossen ist, sichergestellt; es entstanden jedenfalls nicht die beiden bekannten isomeren 2,3-Diphenyladipinsäureester, auch nicht Hydrozimtsäureester. Da Untersuchungen auf diesem Gebiet zweifellos von allgemeinerem Interesse sind bezüglich der Enolisierbarkeit der Carboxylgruppe¹⁾, der Erkennung der Partialaffinitäten der Molekeln und des Zusammenhangs mit dem Mechanismus der Hydrierung ungesättigter Verbindungen, insonderheit mit Amalgamen, beabsichtige ich, das Verhalten ungesättigter Säureester gegen Alkalimetall weiter zu verfolgen.

Über das verschiedene Verhalten der beiden stereoisomeren 2,3-Diphenylbutan-1,1,4,4-tetracarbonsäureester beim Versuch zur intramolekularen Vierringbildung und Rückschlüsse auf ihre räumliche Lagerung hieraus.

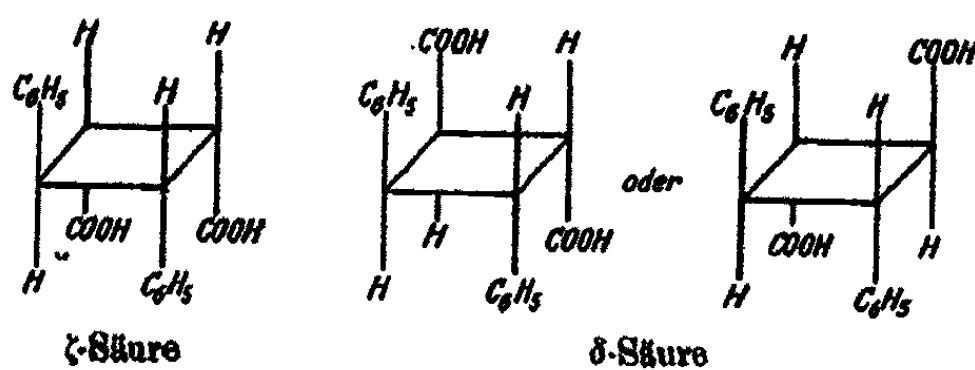
Die beiden²⁾ möglichen stereoisomeren Formen des 2,3-Diphenyl-1,1,4,4-tetracarbonsäureesters müssen den untenstehenden Formeln entsprechen, von denen die erste die Mesoform, die zweite die Racemform darstellt:



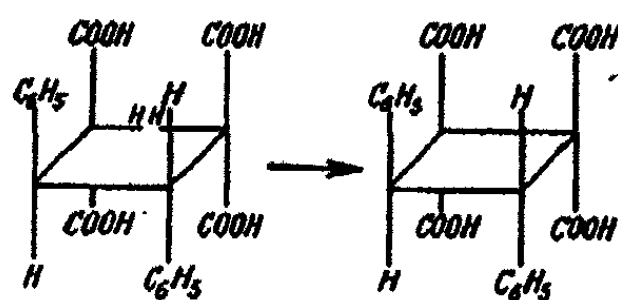
¹⁾ Vgl. Scheibler u. Voss, Ber. 53, 888 (1920); Scheibler u. Ziegner, Ber. 55, 789 (1922); Scheibler u. Schmidt, Ber. 58, 1198 (1925); Scheibler, Marhenkel u. Bassanoff, Ber. 58, 1198 (1925).

²⁾ Bachér, a. a. O.

Eine Entscheidung darüber, wie die Formeln auf die beiden bekannt gewordenen Ester zu verteilen sind, könnte durch Feststellung der Spaltbarkeit oder Nichtspaltbarkeit der zugehörigen Säuren herbeigeführt werden. Dieser Versuch wurde vorerst nicht ausgeführt, doch läßt sich aus dem Resultat der Ringschließung durch die oben angegebene Reaktionsfolge ein Rückschluß ziehen auf die Konfiguration des zu dieser Synthese benutzten niedrigschmelzenden acyclischen Esters (Schmp. 163—164°). Für die bei dieser Ringverknüpfung entstehenden Säuren, ζ- und — wie neu gefunden wurde — δ-Truxinsäure, ist nämlich — die nunmehr durch Synthese gesondert bewiesene Cyclobutanform vorausgesetzt — die Konfiguration streng bewiesen.¹⁾ Beide Truxinsäuren enthalten sicher die beiden Phenylgruppen in trans-Stellung zueinander:



woraus mit Sicherheit zu schließen ist, daß der niedrig schmelzende Ester die Racemform darstellt und daß der cyclischen Tetracarbonsäure, aus der die beiden aufgefundenen Truxinsäuren entstehen — und eine dritte, bisher überhaupt noch nicht bekannte entstehen könnte — die Konfigurationsformel entspricht:



Denn eine Umlagerung der Phenylgruppen dürfte bei den angewandten Reaktionen der Synthese und auch weiter deswegen

¹⁾ Stoermer u. Scholtz, Ber. 54, 85 (1921).
Journal f. prakt. Chemie [2] Bd. 120.

nicht in Frage kommen, weil an den Umsetzungen die beiden die Phenylgruppen tragenden Kohlenstoffatome in keiner Weise beteiligt sind. Es sei darauf hingewiesen, daß bei den Truxin- und Truxillsäuren erfahrungsgemäß die Umlagerung der Phenylgruppe nur durch die Kalischmelze erzwungen werden kann.

Während nun der niedrigschmelzende Ester verhältnismäßig leicht unter Bildung nur weniger Nebenprodukte die cyclische Verbindung gibt, versagt die gleiche Reaktion bei dem hochschmelzenden Diastereoisomeren völlig. Es konnte in keinem Fall eine halogenfreie Ringverbindung erhalten werden, vielmehr gewinnt man — neben mehr oder minder großen Mengen unveränderten Ausgangsmaterials — nur bromhaltige Substanzen, die ihre Entstehung zweifellos im wesentlichen dem Austausch des Alkalimetalls durch Brom verdanken.

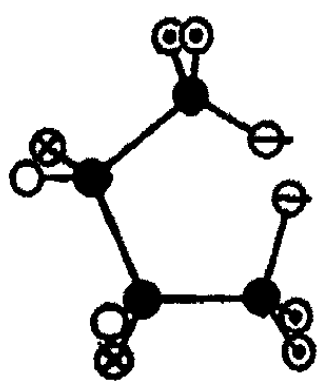
Sucht man nach einer Erklärung für dieses auffällig unterschiedliche Verhalten der beiden Isomeren, so ergibt sich folgendes:

Beide Ester sind als Diastereoisomere mit zwei mittelständigen asymmetrischen Kohlenstoffatomen, die die Phenylgruppen tragen, lediglich durch die Stellung der Phenylgruppen voneinander unterschieden. Es scheint also, als ob die Kraftwirkungen, die die Phenyle entweder aufeinander oder auf andere Atome (bzw. Atomgruppen) der Molekel ausüben, die Kohlenstoffkette in dem einen Fall in einer Form stabilisieren, in der die Atome die zum Ringschluß geeignete Stellung besitzen, während sie in dem anderen Fall die Molekel diejenige räumliche Lage einnehmen lassen, in der die zu verknüpfenden Valenzen weitmöglichst voneinander entfernt liegen. Dieser Schluß ist — worauf ausdrücklich hingewiesen sei — nur deshalb zulässig, weil es sich hier um eine gleiche Reaktion an strukturell gleichen Verbindungen handelt; die „Ausweichreaktion“ in dem einen Fall kann also bei sonstiger Gleichheit aller Faktoren lediglich bedingt sein durch die räumlich verschiedene Anordnung der Atome und Atomgruppen in den Molekülen.

Für die leicht in ζ - und δ -Truxinsäure überführbaren Ester wird man daher annehmen dürfen, daß die räumliche Anordnung der Atome im Molekül der Stellung nahe kommt, die Fig. 1 zeigt — oder, nimmt man in den acyclischen Ver-

bindungen ein ständiges Schwingen der Atome um eine bevorzugte Gleichgewichtslage an —, daß sie die mittlere Lage zeigt, um die die Schwingungen erfolgen.

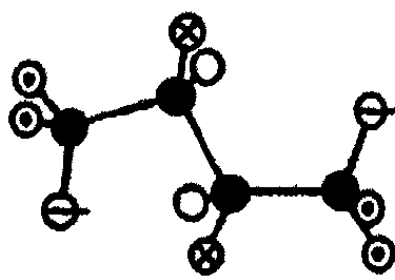
Für den nicht zum Ringschluß (auf gleiche Weise) zu bringenden hochschmelzenden Ester aber ergibt sich dann als Mittel der Schwingungen eine Lagerung der Atome im Raum, wie sie Fig. 2 darstellt. Hier liegen die zu verknüpfenden Valenzen räumlich weit voneinander entfernt und die ganze Molekel zeigt einen langgestreckten Aufbau. Die Schwingungsamplitude reicht nicht aus, die beiden in Frage kommenden Valenzen einander für den Ringschluß genügend zu nähern.



● Kohlenstoffatome
⊗ Phenyl

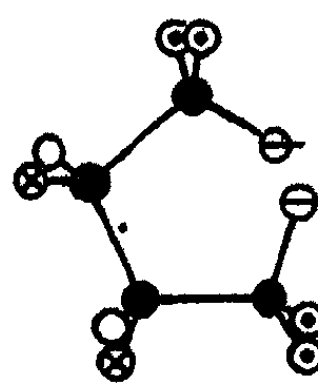
Fig. 1

Racemform



⊙ Carboxyl
○ Wasserstoffatome

Fig. 2



⊖ Valenzen, zwischen denen
Ringverknüpfung eintreten soll

Fig. 3

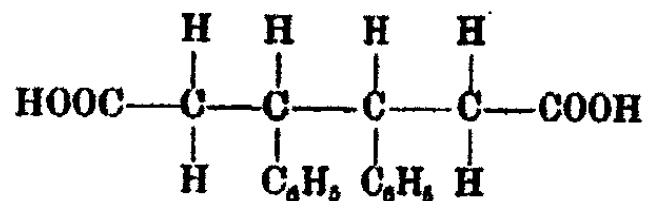
Mesoform

Beide Raumformeln sind nun dadurch ausgezeichnet, daß die beiden an benachbarten Kohlenstoffatomen haftenden Phenyle in diesen (extremen) Lagen voneinander die größtmögliche Entfernung aufweisen — oder anders ausgedrückt —, daß sie von dem nachbarständigen Wasserstoffatom den geringsten Abstand haben. Beide Raumformen werden also anscheinend bedingt durch ein- und dieselbe Ursache, die in der Betätigung von Kraftwirkungen, die von den Phenylen ausgehen, zu suchen ist. Es mag dabei dahingestellt bleiben, ob diese Wirkungen in einer Betätigung von Restvalenzen zwischen dem Phenyl und dem Nachbarwasserstoffatom bestehen, oder ob in beiden Fällen die räumlich entfernteste Stellung der Phenylgruppen etwa auf gegenseitig abstoßend wirkenden Kräften beruht. Weniger erscheint es dagegen wahrscheinlich, daß lediglich die „Raumerfüllung“ die räumlich nahe Stellung verhindert.

Schließlich wäre jedoch noch eine andere Erklärung für das verschiedene Verhalten beider Ester bezüglich der Ringbildung möglich; es könnte das Ausbleiben der Vierringbildung auf einer „sterischen Hinderung“ beruhen; die Raumerfüllung der zwei Phenyl- und zwei Carboxylgruppen, die bei dem Ringschluß auf eine Seite der Vierringebeine zu liegen kämen, könnte die ohnehin schon nur unter Spannung mögliche Vierringbildung unmöglich machen. Zuungunsten dieser Annahme spricht aber die Überlegung, daß gerade diese Raumerfüllung eben um so weniger auch die den Ring vorbildende Struktur der kettenförmigen Verbindung nach Fig. 3 zulassen wird, da in den acyclischen Verbindungen die freien Schwingungen der Atome nicht — oder nur durch Restvalenzwirkung weniger stark als in den cyclischen — behindert sind.

Eine sichere Entscheidung zwischen diesen aus den bisherigen Versuchen ableitbaren Auffassungen wäre durch Messung des Verhältnisses der Dissoziationskonstanten¹⁾ möglich. Die Größe dieses Quotienten steht bekanntlich in einem bestimmten Verhältnis zur Intensität der Wechselwirkung zwischen den Carboxylgruppen und läßt so Rückschlüsse zu auf die räumliche Entfernung der ionogenen Gruppen, wobei allerdings in diesem Falle neben der elektrostatischen Beeinflussung die bei Malonsäuren anzunehmende „Wirkung durch die Kette“ in Rechnung zu setzen wäre. — Auch dürften sich möglicherweise aus vergleichenden röntgen-krystallographischen Messungen Schlüsse auf die Richtigkeit der gewonnenen Vorstellungen ziehen lassen.

Aus dem hochschmelzenden 2,3-Diphenyl-butan-1,1,4,4-tetracarbonsäure-methylester konnte durch alkalische Verseifung und Kohlendioxydabspaltung die hochschmelzende Diphenyl-adipinsäure²⁾ erhalten werden, der danach die Formel



zuzuteilen ist.

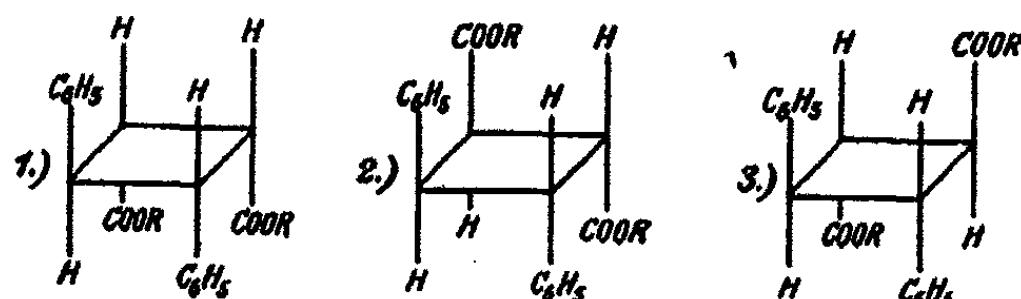
¹⁾ Vgl. Bjerrum, Ph. Ch. 106, 219 (1923); vgl. auch: Kuhn u. Wassermann, Helv. 11, 31 ff. (1928).

²⁾ Henle, Ann. Chem. 348, 19, 23 (1906).

**Über die Verseifung und Kohlendioxydabspaltung
des 2,3-Diphenyl-cyclobutan-tetracarbonsäure-tetramethylesters**

Bei der Synthese entsteht, wie erwähnt, im wesentlichen der ζ -Truxinsäureester. Daneben läßt sich in geringen Mengen δ -Truxinsäureester isolieren, der durch Mischprobe identifiziert wurde. Beide Ester gehen aus dem durch Ringschluß unmittelbar erhaltenen Tetracarbonsäureester hervor, dessen Konfigurationsformel auf S. 317 angegeben wurde.

Aus diesem Ester können theoretisch auf dem bezeichneten Wege drei isomere Dicarbonsäureester entstehen:

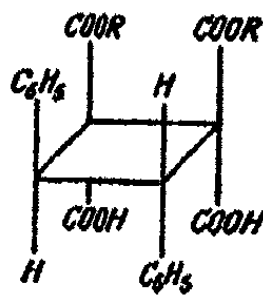


von denen zwei bereits bekannt sind und von denen die eine, die ζ -Truxinsäure, hinsichtlich ihrer Konfiguration eindeutig¹⁾ bestimmt werden konnte (Nr. 1), während für die andere, die δ -Truxinsäure, nur mit Wahrscheinlichkeit die Entscheidung zwischen Formel 2 und 3 zugunsten der letzteren getroffen werden konnte. Tatsächlich wurden jedoch bei der Synthese nur zwei, und zwar eben diese bekannten Truxinsäuren aufgefunden. Die Nichtauffindung gerade der bisher noch unbekannten dritten Truxinsäure mit trans-ständigen Phenylgruppen möchte ich nicht als Beweis für deren Unbeständigkeit oder gar Nichtexistenzfähigkeit ansehen; es erscheint nicht ausgeschlossen, daß geringe Spuren von Ester dieser Säure beim Aufarbeiten des anfallenden Reaktionsgemisches, gerade weil wir deren Eigenschaften noch nicht kennen, übersehen wurden und beim Arbeiten mit erheblich mehr Material auffindbar sind. Möglich ist allerdings auch, daß einer der beiden aufgefundenen Truxinsäureester ein Umlagerungsprodukt des primär entstehenden unbekannten und vielleicht verhältnismäßig unbeständigen Esters ist.

Bei der genauen Kenntnis der Konfiguration der aufgefundenen Truxinsäuren läßt sich nun aus dem erhaltenen

¹⁾ Stoermer u. Scholtz, a. a. O.

Resultat erkennen, welche Estergruppen bei der halbseitigen Verseifung zuerst angegriffen werden. Aus der Bildung des ζ -Säureesters als Hauptprodukt der Reaktion muß geschlossen werden, will man nicht intramolekulare Umesterung bei der Anwendung der hohen Temperatur (210°) zur Erklärung heranziehen, daß die Verseifung des Tetracarbonsäureesters im wesentlichen asymmetrisch verläuft. Die zweibasische Ester-säure, aus der beim Erhitzen der ζ -Truxinsäureester entsteht, muß die Konfiguration



haben, da nur freie Carboxylgruppen als Kohlendioxyd abgespalten werden können.

Die asymmetrische Verseifung war nicht vorauszusehen, da man aus der Formel des Tetracarbonsäureesters annehmen mußte, daß die Verseifung an korrespondierenden Estergruppen auf beiden Seiten der Ringebene angreifen würde. Über die Gründe, die in dem konkurrierenden Einfluß von sterischer Hinderung und verschiedener Acidität der Carboxylgruppen zu suchen sein werden, kann vorläufig nichts Näheres ausgesagt werden.

Bemerkenswert ist auch die außerordentlich schwere Verseifbarkeit der Estersäure zur vierbasischen Säure; aus dieser entsteht interessanterweise ebenfalls, wie Vogel¹⁾ in einer (nach Abschluß dieses Teiles der Arbeit veröffentlichten) Mitteilung berichtet, durch Abspaltung von Kohlendioxyd in der Hauptsache²⁾ ζ -Truxinsäure, so daß auch hier die beiden Carboxylgruppen abgespalten werden, die zuerst der Verseifung anheimfallen. Es mag in diesem Zusammenhang darauf hingewiesen werden, daß durch Verseifung des Esters der Cyclobutan-1,1-

¹⁾ J. Vogel, Chem. Soc. 1928, Aprilheft; vgl. auch Vogel, Chem. Soc. 1927, 1985 f.

²⁾ Ich halte nach der Mitteilung Vogels die Abwesenheit weiterer Truxinsäuren im Reaktionsgemisch für nicht sicher erwiesen.

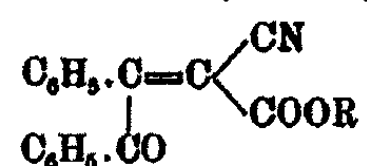
2,2-tetracarbonsäure und Abspaltung von Kohlendioxyd auch nur die *cis*-Dicarbonsäure¹⁾ entsteht.

Versuche zur Synthese des 2,3-Diphenyl-1,1,4,4-tetracarbonsäureesters durch Kondensation von Benzil mit Cyanessigester

Wegen der — besonders anfänglich erhaltenen — mäßigen Ausbeute an dem als Ausgangsmaterial für die Truxinsäuresynthese verwendeten 2,3-Diphenyl-tetracarbonsäure-1,1,4,4-ester wurden einige Versuche zur Darstellung des Esters aus Benzil und Malonsäure und deren Abkömmlingen angestellt.

Die Umsetzung von Benzil mit Brommalonsäureester in Gegenwart von aktiviertem Zink in Benzollösung ergab bei großer Reaktionsträgheit derartig schlechte Ausbeuten an kristallisierten Produkten, daß weitere Versuche als aussichtslos aufgegeben wurden.

Durch direkte Kondensation von Benzil mit Malonsäureester mittels Natriumäthylat war es Japp und Davidson²⁾ nur gelungen, eine Molekel Malonester mit einer Ketogruppe zur Umsetzung zu bringen. Da der Cyanessigester meist sich als reaktionsfähiger erweist als der Malonester, versuchte ich, diesen mittels Piperidin oder Diäthylamin mit Benzil im Verhältnis 2:1 zu kondensieren. Selbst bei überschüssigem Cyanessigester wurde auch hier stets nur in der Hauptsache — neben anderen Kondensationsprodukten — der 2-Benzoylbenzal-cyanessigester (Desyliden-cyanessigester)



erhalten. Der gleiche Körper entsteht auch durch Einwirkung von Bromcyanessigester auf Benzil in Gegenwart von Zink, wobei man intermediär die Bildung des gesättigten β -Oxyesters wird annehmen dürfen, ähnlich wie auch der Benzoinylmalonsäureester³⁾ leicht Wasser abspaltet.

Da eine weitere Kondensation mit einer zweiten Molekel Cyanessigester nicht zu erzielen war, wurde versucht, nach

¹⁾ Perkin, Soc. 51, 22 (1887); 65, 582 (1894); Ber. 26, 2244 (1893).

²⁾ Japp u. Davidson, Soc. 67, 183 (1895); Chem News 70, 267 (1895).

Aufhebung der Doppelbindung zum Ziel zu kommen. Die katalytische Hydrierung am Palladium-Bariumsulfat-Kontakt verlief sowohl bei dem Methyl- und Äthylester, wie auch bei der Säure (als Natriumsalz) glatt. Die Konstitution des gesättigten Esters wurde zudem sichergestellt durch die Synthese aus Bromdesoxybenzoin und Natriumcyanessigester:



Durch Oxydation erhält man aus der gesättigten Säure Benzoesäure, während die zugehörige ungesättigte Säure dabei Benzil liefert.

Bei den weiteren Versuchen, den so erhaltenen gesättigten Ketonsäureester mit Cyanessigester zu kondensieren, wurde nun die Beobachtung gemacht, daß der Ester sowohl durch Einwirkung von Piperidin, wie auch von Alkalialkoholat Veränderung erleidet. Die Empfindlichkeit gegen Basen ist dabei eine erstaunlich große. Beim Befeuchten mit basisch reagierenden Stoffen färben sich die schneeweißen Krystalle des Esters augenblicklich tief orangefarben; bei längerem Stehen mit Piperidin oder Diäthylamin scheiden sich aus der sich langsam wieder entfärbenden Lösung Krystalle eines Körpers ab, der nach der Analyse die gleiche Zusammensetzung hat wie der Ausgangsester, ohne mit ihm identisch zu sein. Bemerkenswert ist, daß der gleiche Körper zuweilen auch — wohl sekundär bei Gegenwart von etwas überschüssigem Natrium — unmittelbar bei der soeben erwähnten Einwirkung von Natriumcyanessigester auf Bromdesoxybenzoin auftritt.

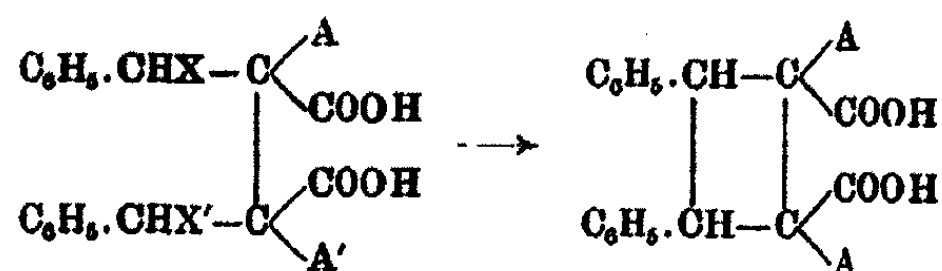
Da man es hier anscheinend mit einem inneren Kondensationsprodukt zu tun hat, und weitere Versuche in der beabsichtigten Arbeitsrichtung nicht zum Ziele führten, wurden die Untersuchungen hier vorläufig abgebrochen, da sie ja nur der rationellen Darstellung des 2,3-Diphenyl-tetracarbonsäure-1,1,4,4-esters dienen sollten. Immerhin dürfte die zuletzt erwähnte Reaktion einer weiteren Bearbeitung wert sein, wobei auch die als Nebenprodukte bei der Kondensation von Benzil mit Cyanessigester auftretenden Körper näher zu untersuchen sein würden, von denen einer sich dadurch auszeichnet, daß

die völlig farblosen Krystalle eine intensiv tintenfarbig-dunkelblaue Schmelze zeigen.

Erwähnt seien nur noch die Schmelzpunktsanomalien in der Reihe dieser Verbindungen: Der Äthylester der ungesättigten Säure (Schmp. 141°) schmilzt höher als der Methylester (Schmp. 125°), die freie Säure (ohne Krystallbenzol, Schmp. 185°) sogar tiefer als der Äthylester. Die gesättigte Säure (Schmp. 190°), die ein in Wasser auffallend schwer lösliches Natriumsalz bildet, schmilzt wesentlich höher als die ungesättigte; dagegen zeigen der Äthylester (Schmp. 83°) und der Methylester (Schmp. 118°) dieser Säure normales Verhalten. Die aus den beiden Estern durch Einwirkung von Piperidin oder anderen Basen erhaltenen Körper (mit gleicher prozent. Zusammensetzung wie das Ausgangsmaterial) schmelzen fast bei gleicher Temperatur (Methylester 153—154°, Äthylester 150—151°), sind aber nicht identisch; sie sind schwer farblos zu erhalten; kocht man eine alkoholische Lösung mit Tierkohle (Kahlbaum), so färbt sie sich immer intensiver gelb.

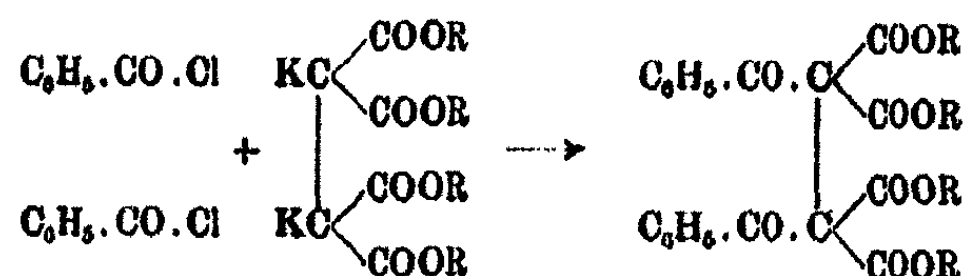
Über den Dibenzoyl-äthan-tetra-carbonsäureester

Aufbau und Eigenschaften des 1,2-Dibenzoyl-äthan-tetra-carbonsäureesters zu untersuchen schien mir deswegen von Interesse, weil dieser Ester als ein geeignetes Ausgangsmaterial angesehen werden mußte für den Versuch, die Truxinsäure durch innermolekularen Ringschluß zwischen den beiden die Phenylgruppen tragenden Kohlenstoffatomen nach dem allgemeinen Schema:



darzustellen.

Der Ester läßt sich mit verhältnismäßig guter Ausbeute leicht durch Umsetzung von 2 Mol Benzoylchlorid mit 1 Mol alkoholfreiem Dikalium-äthan-tetra-carbonsäureester gewinnen:



In dieser Verbindung sind die beiden Benzoylreste ganz außerordentlich locker an die Kohlenstoffatome der Kette geknüpft; sowohl durch Alkali, wie durch Säuren werden beide Benzoylgruppen als Benzoesäure abgespalten, so daß die zugehörige freie Säure nicht darstellbar war.

Um den Ester zur Truxinsäuresynthese nach dem oben gegebenen Schema verwenden zu können, mußte versucht werden, die Ketogruppen zu reduzieren. Wenn es auch wenig wahrscheinlich schien, durch intramolekulare Pinakonreduktion unmittelbar zu einem Cyclobutankörper zu gelangen, so durfte doch erwartet werden, daß nach Austausch der Hydroxylgruppen des entstandenen disekundären Alkohols durch Brom und Einwirkung von Metall auf dieses Dihalogenid die Ringverknüpfung verwirklicht sei.

Tatsächlich aber läßt sich der Ester auf keine Weise zum Diol reduzieren; die Versuche wurden mit Aluminiumamalgam in ätherischer und alkoholischer Lösung, mit Natriumamalgam, mit Wasserstoff am Palladium- und am Platinkontakt ausgeführt. Selbst Insolation einer alkoholischen Lösung des Esters führte nicht zum Ziel, obwohl hierbei in der Regel die Ketogruppen auf Kosten des Alkohols reduziert werden.¹⁾

Bei allen diesen Reduktionsversuchen bleibt nun der Ester entweder unverändert, oder die Reduktion verursacht Abspaltung der Benzoylgruppen unter Bildung von Benzaldehyd. Hier liegt also einer der seltenen Fälle einer Sprengung der Kohlenstoffkette durch Reduktion vor.

Die gleiche Beobachtung wurde übrigens auch bei der Einwirkung von Aluminiumamalgam auf den Benzoylmalon-

¹⁾ Vgl. hierzu auch die Bemerkung von Boeseken und Cohen, Chem. Zentralbl. 1915, I, 1876, die darauf aufmerksam machen, daß diese Reduktionsart unbedingt jegliches Auftreten von Basizität ausschließt, was selbst beim Arbeiten mit Aluminiumamalgam nicht der Fall ist.

säureester¹⁾ gemacht; auch hier konnte Benzaldehyd in der Reaktionslösung nachgewiesen werden.

Über den Versuch der Synthese des 1,2-Diphenyl-cyclobutans

Der Versuch wurde als Modellversuch für die Reaktionsfolge unternommen, die vom Dibenzoyl-äthan-tetracarbonsäureester auf dem oben mitgeteilten Wege zur Truxinsäure führen sollte. Als geeignetes Ausgangsmaterial standen die beiden stereoisomeren 1,4-Diphenyl-1,4-dioxybutane zur Verfügung, die man zweckmäßig durch katalytische Hydrierung der beiden dreifach ungesättigten 1,4-Diphenyl-butin-diole-1,4 erhält.²⁾ Das niedrigschmelzende Diol entsteht übrigens auch durch Reduktion des 1,2-Dibenzoyl-äthans (Diphenacyl) mit Aluminiumamalgam.³⁾

Aus beiden Diolen erhält man nun durch Umsetzung mit Phosphorbromid in Toluollösung ein und dasselbe Dibromid, das als 1,4-Diphenyl-1,4-dibrombutan anzusprechen ist. Durch Jodkalium in acetonischer Lösung läßt sich das Brom leicht durch Jod ersetzen und durch Kochen mit Zinkstaub in Aceton eliminieren.⁴⁾ Die so erhaltene gesättigte, halogenfreie Substanz stellt ein dickes, kaum bewegliches Öl dar, das trotz mehrmonatlichen Stehens bisher nicht krystallisierte; leider konnte wegen der zu geringen Menge bisher zur Verfügung stehender Substanz eine weitere Untersuchung und Charakterisierung dieses vermeintlichen 1,2-Diphenyl-cyclobutan nicht vorgenommen werden. Vor allem wird festzustellen sein, ob der Dibromverbindung tatsächlich die angenommene Formel zukommt, da beim Ersatz einer Hydroxylgruppe durch Brom mittels Phosphorbromid es keineswegs ganz sicher ist, daß das Halogen auch ohne Verlagerung einfach die Stelle der Hydroxylgruppe im Molekül einnimmt.⁵⁾ Auffallend ist jedenfalls das Verschwinden der Isomerie bei der Darstellung des Dibromids.

¹⁾ Vgl. hierzu auch den komplizierten Verlauf von Ketonsäureesterreduktionen mittels Aluminiumamalgam: Steinkopf u. Wolfram, Ann. Chem. 430, 113 f. (1928).

²⁾ Dupont, Ann. chim. phys. [8] 30, 485 f.; Chem. Zentralbl. 1914, I, 756.

³⁾ Vgl. Fritz, Ber. 28, 3034 (1895).

⁴⁾ Vgl. dazu auch: Conant u. Lutz, Am. 49, 1083; Chem. Zentralbl. 1927, II, 54.

⁵⁾ Kuhn u. Winterstein, Helv. 11, 129 (1928).

Beschreibung der Versuche

1. Die Truxinsäuresynthese

Darstellung des 2,8-Diphenyl-butan-1,1,4,4-tetracarbonsäure-tetramethylesters

Zu der bereits mitgeteilten¹⁾ Darstellung dieses Esters ist hinzuzufügen, daß die Ausbeute an diesem dimolekularen Reduktionsprodukt bis auf 26% gesteigert werden kann, wenn man die Reduktion statt in ätherischer in methylalkoholischer Lösung vornimmt; dabei erübrigt sich die vorhergehende Darstellung des Amalgams.

Man löst zweckmäßig z. B. 50 g Benzalmalonsäure-dimethylester in 750 ccm Methanol, gibt 50 g in kleine, etwa 1 qcm große Blättchen zerschnittenes Aluminiumblech von 0,1 mm Stärke (Merck) in das Gefäß und setzt noch 20 ccm einer 0,1prozent. methylalkoholischen Sublimatlösung hinzu. Die Reaktion beginnt bald sehr stürmisch zu werden; man kühlt durch Einstellen in kaltes Wasser. Schon nach 12 stündigem Stehen ist das Aluminiumblech weitgehend verbraucht, und das ganze Gefäß von einem fast trockenen, meist noch warmen grauen Pulver angefüllt. Man löst nunmehr, nach eventuellem Absaugen des Methanols auf der Nutsche, die ganze Masse in Salzsäure, äthert kräftig aus, saugt die sich ausscheidenden unlöslichen Krystalle des Gemisches der beiden isomeren Ester ab und verarbeitet wie angegeben weiter.

Dies Verfahren der direkten Zugabe von Sublimat in die Reaktionslösung läßt sich auch auf das Arbeiten in ätherischer Lösung übertragen. Gibt man z. B. im Laufe der Reaktion 20 ccm einer 0,1prozent. wäßrigen Sublimatlösung zu einer 50 g Ester enthaltenden ätherischen Lösung (750 ccm), so erhält man durchschnittlich 15—19% Ausbeute an dimolekularem Estergemisch.

Ein Zusatz von etwa 4% Alkohol zu der ätherischen Lösung beschleunigt meist die Reaktion und beeinflußt die Ausbeute in der Regel günstig.

¹⁾ Bachér, Ber. 61, 548 (1928).

Trennung der beiden Isomeren

Bei der Verarbeitung größerer Mengen des Estergemisches (etwa 50 g) ist es ratsam, keine allzu große Menge Äther zum Ausziehen des Gemisches zu verwenden; es löst sich dann allzuviel von dem hochschmelzenden Ester mit. Man ziehe daher lieber 10–15 mal mit nicht mehr als 200 ccm Äther heiß aus und krystallisiere den aus dem ätherischen Filtrat beim Erkalten wieder ausfallenden niedrigschmelzenden Ester aus heißem Methanol um. Der ungelöst zurückbleibende hochschmelzende Ester läßt sich auch gut aus Benzol–Ligroin umkrystallisieren.

Den Angaben über die eigentliche Ringschlußreaktion ist nichts hinzuzufügen. Bei der Aufarbeitung empfiehlt es sich, nach der Umsetzung mit Brom zunächst das als Lösungsmittel verwendete Xylol vor dem Durchschütteln mit Wasser im Vakuum weitgehend abzudestillieren und dann durch Äther zu ersetzen.

Die Verseifung des cyclischen Esters zur Dimethylestersäure

erreicht man am besten durch sechstündiges Erwärmen mit einer 15 prozent. methylalkoholischen Kalilauge. Die Estersäure fällt dann nach dem Verdünnen mit Wasser und Ansäuern unmittelbar krystallin aus. Die Dimethylestersäure vom Schmp. 203–205° ist nicht völlig einheitlich; bei der

Abspaltung von Kohlendioxyd durch etwa 20 Minuten langes Erhitzen auf 210° bildet sich nicht nur der ζ -Truxinsäureester, der wie angegeben isoliert wird, sondern auch der δ -Truxinsäuredimethylester, der sich in den Mutterlaugen befindet. Man trennt letzteren Ester vom ζ -Säureester durch Auskochen des Estergemisches mit Petroläther, dem einige Tropfen (4%) Ligroin zugesetzt sind. Die Hauptmenge des ζ -Truxinsäureesters bleibt dabei ungelöst, während der δ -Säureester glatt in Lösung geht. Man krystallisiert den δ -Säureester aus Methanol um. Schmp. 75–76° (Identifizierung durch Mischprobe). Bei der alkalischen Verseifung erhält man daraus δ -Säure vom Schmp. 173–174°.

**2. Versuch der Synthese mit dem hochschmelzenden
2,3-Diphenyl-butan-1,1,4,4-tetracarbonsäure-tetramethylester**

Der hochschmelzende stereoisomere Ester wurde genau denselben Umsetzungen unter denselben Bedingungen unterworfen. Beim Aufarbeiten der Reaktionslösung erhält man — neben mehr unumgesetztem Ausgangsmaterial als beim Arbeiten mit dem niedrighschmelzenden Ester — und neben harzigen Körpern ein Gemisch bromhaltiger Substanzen, das in seine anscheinend zwei verschiedenen Komponenten zu zerlegen noch nicht völlig gelang. Die bromfreie cyclische Verbindung konnte nicht erhalten werden.

**3. Verseifung des hochschmelzenden Diphenyl-
butan-tetramethylesters und Abspaltung von Kohlendioxyd**

Kocht man eine Probe des Esters mit starkem alkoholischem Kali, so tritt bald Verseifung ein; gleichzeitig beobachtet man die Abscheidung von Kaliumcarbonat, das man — um Stoßen zu vermeiden — zweckmäßig durch Zugabe von wenig Wasser in Lösung bringt. Nach dem Verdünnen mit Wasser und Ansäuern mit Salzsäure fällt eine Säure, die — einige Zeit auf 230° zur Vervollständigung der Kohlendioxyd-
abspaltung erhitzt — nach dem Umkrystallisieren aus heißem Alkohol den Schmp. 276° zeigt und sich identisch erwies mit der bekannten hochschmelzenden 2,3-Diphenyl-adipinsäure (Mischprobe).

**4. Weitere Versuche zur Darstellung des 2,3-Diphenyl-butan-
1,1,4,4-tetracarbonsäure-tetramethylesters**

**Einwirkung von Kaliummetall auf den Benzal-
malonsäureester**

Ein Mol Kalium wird unter Toluol fein zerstäubt, frisch destillierter Benzal-malonsäure-dimethylester, in Toluol gelöst (1 Mol), hinzugegeben und ein Strom trockenen Wasserstoffgases durch den mit Kühler und Chlorcalciumrohr versehenen Kolben geleitet. Eine Umsetzung erfolgt — dem Auge merkbar jedenfalls — bei gewöhnlicher Temperatur nicht. Auch beim Erhitzen bis zum Sieden des Toluols setzt die Reaktion nur langsam ein. Nach stundenlangem Kochen ist die Lösung

tief braun gefärbt und die festen Kaliumkügelchen sind reichlich von einer gallertigen bräunlichen Kaliumverbindung eingeschlossen, so daß dadurch schließlich der weitere Fortlauf der Reaktion wirksam verhindert wird. Es wurde daher nach sechstündigem Kochen trockener Äther hinzugegeben, wodurch die entstandene Kaliumverbindung körniger wurde. Man schüttelt kräftig durch und kann so wenigstens teilweise suspendierte organische Kaliumverbindung vom Kaliummetall trennen.

Die vom Kaliummetall abdekantierte Suspension wurde auf der Nutsche filtriert, die Kaliumverbindung auf dem Filter mit Äther gewaschen, in Wasser eingetragen und mit Salzsäure versetzt. Neben öligen Produkten setzten sich sogleich weiße feste Krystalle ab, die abfiltriert werden. Sie zeigen nach dem Umkrystallisieren aus viel heißem Methanol den Schmelzpunkt $165-167^{\circ}$; die Substanz erweist sich durch Mischprobe als identisch mit dem bei der Hydrierung mit Aluminiumamalgam aus Benzalmalonester erhaltenen hochschmelzenden 2,3-Diphenyl-cyclobutan-1,1,4,4-tetracarbonsäure-methylester.

Die abgesaugte Äther-Toluollösung enthält im wesentlichen unveränderten Benzalmalonsäureester.

5. Darstellung des Desyliden-cyanessigesters und der freien Säure

Kondensation von Benzil mit Cyanessigester

13 g Benzil wurden mit 14 g (2 Mol) frisch destilliertem Cyanessigsäureester vermischt und durch Erwärmen auf etwa 50° in Lösung gebracht. Sodann wurden einige Gramm (0,5 bis 5) Piperidin oder Diäthylamin hinzugegeben und die bräunliche und dickflüssige Masse 24 Stunden bei 70° stehen gelassen. Nach dieser Zeit ist das Reaktionsgemisch meist bereits krystallin erstarrt und völlig fest, der Krystallkuchen ist erst bei 100° wieder in Lösung zu bringen, wobei man in dem dunkelbraunrot gewordenen Reaktionsgemisch deutlich Wassertropfen feststellen kann. Man rührt den Brei nun zweckmäßig mit Äther an, saugt auf der Nutsche ab und wäscht die nur noch wenig gefärbten Krystalle mit Alkohol nach. Danach krystallisiert man aus heißem Alkohol um. Auf

diese Weise erhält man als Hauptprodukt der Reaktion etwa 10 g Desyliden-cyanessigester



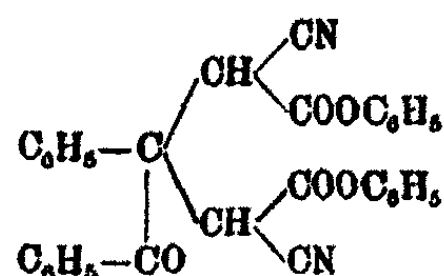
vom Schmp. 141°. Aus dem Filtrat läßt sich noch eine weitere Menge des Esters gewinnen.

Der Ester ist schwer löslich in Äther und kaltem Alkohol; er wird durch Kochen mit Salzsäure, mit Eisessig und mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat nicht verändert. Kaliumpermanganat wird reduziert; der Ester läßt sich unter Bildung von Benzil oxydieren.

0,258 g, 11,759, 8,995 mg gaben 10,4, 0,46, 0,408 ccm N bei 22°, 18°, 14° und 755,5, 757,8, 746,3 mm.

Berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}$:		Gefunden:		
N	4,6	4,7	4,6	5,1%

Die Ausbeuten bei der Kondensation steigen anfänglich mit der Menge des angewandten Amins, dagegen erhält man aber bei Anwendung von 5 g Amin in obigem Falle mehr Nebenprodukte, besonders eine bei 172° schmelzende Verbindung, der möglicherweise die Formel



zukommt.

0,2174, 0,1950 g, 11,652, 11,881 mg gaben 12,8, 11,1, 0,678, 0,661 ccm N bei 14,5°, 15,5°, 20°, 19° und 757, 757, 748, 751,8 mm.

Berechnet für $\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{O}_4\text{N}_2$:		Gefunden:			
N	6,7	6,85	6,6	6,5	6,8%

Beim Befeuchten mit Basen färben sich die Krystalle intensiv gelb. Die Substanz wurde nicht weiter untersucht.

Verwendet man zur Kondensation nur 1 Mol Cyanessigester auf 1 Mol Benzil, so erhält man gleichfalls, wenn auch mit schlechteren Ausbeuten, den bei 141° schmelzenden Ester (vgl. oben).

Mit Cyanessigsäure-methylester läßt sich dieselbe Kondensation unter gleichen Bedingungen durchführen, wie mit

dem Äthylester. Man erhält als Hauptprodukt den bei 125° schmelzenden Methylester (aus Methanol),

0,2777, 0,2642 g gaben 0,7524, 0,7151 g CO₂ u. 0,1100, 0,1041 g H₂O.
18,816, 10,272 mg „ 0,568, 0,482 ccm N bei 18°, 15° u. 752,6 mm.

Berechnet für C ₁₀ H ₁₀ O ₂ N:		Gefunden:	
C	74,2	73,9	73,8 %
H	4,5	4,4	4,4 „
N	4,8	4,9	— „

Kondensation von Benzil mit Brom-cyanessigester mittels Zink

8 g Benzil und 20 g Brom-cyanessigester werden in 95 ccm Benzol gelöst und 7,3 g Zink (mit 0,7 g Kupfer aktiviert) hinzugegeben. Nach kurzem Kochen am Rückflußkühler färbt sich die Lösung dunkel; zähflüssige schleimige Massen scheiden sich aus; nach dreitägigem Stehenlassen wurde das Reaktionsprodukt nach Zusatz von Äther zersetzt. Ein Teil des Zink war unumgesetzt geblieben. Man trocknet die abgehobene Äther-Benzollösung, kocht zur Entfärbung mit Tierkohle, destilliert das Lösungsmittel ab und bringt den Rückstand durch Aufnehmen in heißem Alkohol zur Krystallisation. Man erhält den oben beschriebenen Desyliden-cyanessigester vom Schmelzpunkt 141° (Mischprobe).

Verseifung des Desyliden-cyanessigesters

Aus dem Methyl- und Äthylester erhält man durch alkalische Verseifung die zugehörige Nitrilsäure:

Man löst den Ester durch gelindes, kurzes Erwärmen in alkoholischem Kali, verdünnt danach sogleich mit Wasser und säuert an. Die ausgefällte Säure nimmt man mit Äther auf und krystallisiert nach dessen Verdunstung am besten aus Benzol um, woraus die Säure mit Krystallbenzol krystallisiert; Schmp. 118°; die krystallbenzolfreie Säure zeigt den Schmp. 135°.

Aus dieser Säure läßt sich sowohl mit methylalkoholischer Salzsäure, wie auch mit Dimethylsulfat oder Diazomethan der oben beschriebene Methylester, und mit Alkohol und Salzsäure der Äthylester zurückgewinnen.

Oxydiert man die Säure mit Permanganat, so erhält man schon bei gelindem Erwärmen Benzil.

8. Darstellung des 2-Benzoyl-2-phenyl-1-cyanpropionesters und der Säure

Hydrierung des Desyliden-cyanessigesters

Die Absättigung der Doppelbindung durch Wasserstoff geschieht am besten katalytisch am Edelmetallkontakt:

Man löst den Ester in heißem Alkohol, setzt auf Bariumsulfat niedergeschlagenes Palladium hinzu und hydriert in der Schüttelente. Wegen der geringen Löslichkeit des ungesättigten Esters in Alkohol muß das Auskrystallisieren desselben durch Erwärmen vermieden werden. Die Aufnahme des Wasserstoffs ist eine gleichmäßige; sie hört nach Verbrauch eines Mols Wasserstoff auf. Da der gesättigte Ester viel leichter in Alkohol löslich ist als der ungesättigte, muß man den größten Teil des Alkohols erst verjagen, damit der hydrierte Ester auskrystallisiert. Man preßt auf Ton ab und krystallisiert aus heißem Ligroin um. Schmelzpunkt des 2-Benzoyl-2-phenyl-1-cyanpropionsäure-methylesters 118°, des Äthylesters 83° aus Benzol-Petroläther.

Methylester: 13,316 mg gaben 0,557 ccm N bei 18° und 752,6 mm.

Berechnet für $C_{18}H_{15}O_2N$:
N 4,8

Gefunden:
4,9 %

Da die Schwerlöslichkeit des Ausgangsmaterials hinderlich ist, hydriert man bei größeren Mengen zweckmäßig die Säure als Natriumsalz in wäßriger Lösung.

Hydrierung der Desyliden-cyanessigsäure

Man versetzt die vollständig neutrale Lösung des Natriumsalzes der Säure in Wasser mit Palladium-Bariumsulfat-Katalysator und hydriert in der Schüttelente bei Zimmertemperatur. Die Aufnahme von Wasserstoff erfolgt durchaus gleichmäßig und hört nach dem Verbrauch von einem Mol Wasserstoff auf. Da das Natriumsalz der gesättigten Säure ganz außergewöhnlich schwer löslich ist in Wasser, so ist bei Verwendung nicht sehr stark verdünnter Lösungen ein Teil des Salzes bei Beendigung des Versuchs bereits auskrystalli-

siert. Man saugt die Krystalle ab, löst sie in viel Wasser und fällt die Säure mit Salzsäure. Aus wäßrigem Alkohol umkrystallisiert, schmilzt sie unter Zersetzung und Rotbraunfärbung bei 180°.

Aus dieser Säure läßt sich durch Kochen mit Alkohol-Salzsäure der oben beschriebene Äthylester (Schmp. 82° aus Ligroin) und durch Behandeln mit Dimethylsulfat der erwähnte Methylester gewinnen. Bei der Oxydation der Säure mit Kaliumpermanganat in Sodalösung erhält man Benzoesäure.

Die katalytische Hydrierung der Desyliden-cyanessigsäure ist bisher die einzige Art, auf welche die 2-Benzoyl-2-phenyl-1-cyanpropionsäure erhalten werden konnte, da eine Verseifung der zugehörigen Ester bisher nicht gelang.

9,546 mg gaben 0,458 ccm N bei 20,5° und 752,6 mm.

Berechnet für $C_{17}H_{13}O_3N$:	Gefunden:
N 5,0	5,4 %

Umsetzung des Natrium-cyanessigesters mit Bromdesoxybenzoin

0,67 g Natrium werden in absolutem Alkohol gelöst, 3,3 g Cyanessigester hinzugefügt und die klar bleibende Lösung mit einer absoluten alkoholischen Lösung von 8 g Bromdesoxybenzoin versetzt; bei Zugabe des ersten Tropfens tritt augenblicklich Gelbfärbung auf. Auch nach 24 stündigem Stehen hat sich die Reaktionslösung nur schwach (von ausgeschiedenem NaBr?) getrübt. Man gießt das Gemisch in reichlich Wasser, äthert aus, trocknet die ätheralkoholische Lösung mit Natriumsulfat und läßt das Lösungsmittel verdunsten. Es krystallisiert dabei ein bei 182° schmelzender Körper aus, der mit dem oben beschriebenen, durch Hydrierung des Desyliden-cyanessigesters erhältlichen 2-Benzoyl-2-phenyl-1-cyanpropionester identisch ist (Mischprobe).

Bei der Darstellung der Ester, wie auch der Säure ist peinlich jede Spur von Alkali oder organischen Basen fernzuhalten. Die Substanzen färben sich bei Berührung hiermit sowohl in Lösung, wie auch in festem Zustand intensiv orange oder gelb und erleiden eine chemische Veränderung.

Löst man beispielsweise den Äthylester in Diäthylamin oder Piperidin auf, so krystallisiert aus der orangefarbenen Lösung nach längerem Stehen ein bei 150° schmelzender, schwer farblos zu erhaltender Körper aus, der dieselbe elementare Zusammensetzung hat, wie das Ausgangsmaterial. Der Methylester zeigt gleiches Verhalten und liefert eine bei 152° schmelzende, mit dem aus dem Äthylester erhältlichen Körper aber nicht identische Substanz. Dieser Körper wurde einmal auch bei der oben mitgeteilten Umsetzung zwischen Bromdesoxybenzoin und Cyanessigsäure-methylester unmittelbar erhalten, wohl infolge eines spurenweisen Überschusses von Alkali.

Die Aufklärung der Konstitution dieses Körpers steht noch aus.

7. Darstellung des Dibenzoyläthan-tetracarbonsäureesters

6,8 g Kalium werden unter (etwa 80 cm) Toluol möglichst fein zerstäubt und mit 27,65 g mehrmals im Hochvakuum destilliertem Äthan-tetracarbonsäureester, in 80 cm heißem Toluol gelöst, zur Umsetzung gebracht; nach $\frac{1}{2}$ - bis spätestens 2stündigem Kochen am Rückflußkühler ist alles Kalium in die braune gallertige Dikaliumverbindung des Esters übergeführt. Man gibt nun 20,16 cm = 24,44 g Benzoylchlorid auf einmal hinzu, verschließt den Kolben und schüttelt einige Stunden bei Zimmertemperatur. Nach 24stündigem Stehen wurde darauf — der Geruch nach Benzoylchlorid verschwindet nicht vollständig — das Reaktionsgemisch mit Äther und Wasser versetzt, die abgehobene Ätherlösung getrocknet und Äther, sowie das Toluol im Vakuum abdestilliert. Aus dem dicken gelben Öl, das zurückbleibt, krystallisiert langsam, allerdings nur in einer Menge von 10 g, der Dibenzoyl-äthan-tetracarbonsäureester aus; er wird aus Alkohol umkrystallisiert. Schmp. 91°.

Beim Kochen mit Alkali oder mit starker wäßriger Salzsäure werden die Benzoylgruppen vollständig abgesprengt. Die nach dem Kochen mit ziemlich konzentrierter wäßriger Salzsäure erhaltene Benzoesäure wurde zur Wägung gebracht und so festgestellt, daß fast genau 2 Mol Benzoesäure für je 1 Mol des Dibenzoyläthan-tetracarbonsäureesters erhalten werden,

wodurch der Eintritt zweier Benzoylreste in die Molekel sichergestellt ist.

0,2809, 0,8866 g gelöst in 16,41, 18,48 g Benzol. d 0,180, 0,256.

Berechnet für $C_{28}H_{20}O_{10}$:	Gefunden:
Mol.-Gew. 526	485 497

0,1906, 0,2550 g gaben 0,4486, 0,5866 g CO_2 u. 0,0992, 0,1848 g H_2O .

Berechnet für $C_{28}H_{20}O_{10}$:	Gefunden:
C 68,9	64,2 68,8 %
H 5,7	5,8 5,9 „

Versuche, den Ester zum Diol zu reduzieren, scheiterten an der leichten Abspaltbarkeit der Benzoylgruppen. Während Hydrierversuche am Palladium- und Platinkontakt ergebnislos verliefen, fand man beim Reduzieren mit Natrium- oder Aluminiumamalgam stets Benzaldehyd im Reaktionsgemisch; häufig ist es schon nach kurzer Zeit durch den Geruch feststellbar. Selbst beim Belichten der alkoholischen Lösung des Esters im Rohr während dreier Monate im Sommersonnenlicht tritt Benzaldehyd auf.

8. Versuche einer Synthese des 1,2-Diphenyl-cyclobutan (?)

Man löst 1 Mol 1,4-Diphenyl-1,4-dioxybutan in Toluol und gibt in die Lösung 2 Mol Phosphorbromid. Die Lösung färbt sich sofort rot; bei gelindem Erwärmen mit aufgesetztem Steigrohr auf dem Wasserbad löst sich das Phosphorbromid auf; gleichzeitig beobachtet man in beträchtlicher Menge das Entweichen von Bromwasserstoff. Man läßt einige Stunden stehen, bis diese Entbindung von Bromwasserstoff fast aufgehört hat, setzt Äther zu und schüttelt die Lösung mit Wasser und verdünnter Sodalösung gut durch. Nach dem Trocknen verjagt man das Lösungsmittel und krystallisiert das 1,4-Diphenyl-1,4-dibrombutan aus Benzol-Petroläther um. Schmelzpunkt 139° .

Der Versuch wurde mit den beiden isomeren Formen des 1,4-Diphenyl-1,4-dioxybutan ausgeführt. Dabei zeigt sich, daß aus beiden Isomeren nur ein einziges Dibromid entsteht.

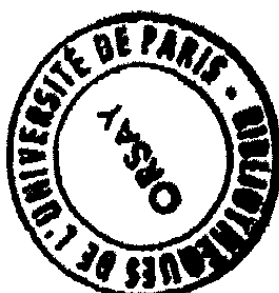
Das Brom ist in dieser Verbindung leicht austauschbar gegen Jod; erwärmt man das Dibromid mit einer acetonischen Lösung von Jodkalium, so fällt bald Bromkalium aus. Die Dijodverbindung ist aber nicht lichtbeständig; eine Probe färbte

388 F. Bachér: Truxin- und Truxillsäuresynthesen

sich bei längerem Liegen auf einem Tonteller im Licht bräunlich. Der Schmelzpunkt des Dijod-(1,4)-diphenylbutans fällt fast mit dem der Dibromverbindung zusammen (Schmp. 140°).

Zur Darstellung des 1,2-Diphenyl-cyclobutan aus dem Dihalogenid wurde einmal das Dibromid allein mit Zinkstaub in acetonischer Lösung behandelt, das andere Mal dagegen der Lösung noch Jodkalium hinzugesetzt. Nach einigem Kochen filtriert man vom Ungelösten ab und verjagt das Lösungsmittel. Man erhält so ein kaum bewegliches, hellgelb gefärbtes Öl, das halogenfrei und gesättigt ist. Bisher konnte es nicht in festem Zustand erhalten werden.





Register

für Journal für praktische Chemie. Neue Folge

Band 119 und 120

Autorenregister

- Airoldi, Dr. s. M. Henze** 119, 172.
Arnold, Herbert s. G. Heller 120, 49, 57.
Awramoff, A. s. E. Deussen 120, 119.
- Bachér, F.**, Studien zur Truxin- und Truxillaäuresynthese 120, 801.
Beaucourt, Karl u. Eckhard Hämmerle, Präparatives zur Nitrierung des Phenols 120, 185.
Bertho, Alfred, Die Reaktionen der starren Azide 120, 89.
Bertho, Alfred u. Fritz Hölder, Beiträge zur Chemie der 1,2,3-Triazole. I. Über die Vorgänge bei der Verkoebung von Arylaziden in Natriumalkohollösungen primärer Alkohole 119, 173. II. Abbau der 1-p-Xylyl-1,2,3-triazol-4,5-dicarbonsäure nach Curtius 189.
Bienert, B. s. A. Heiduschka u. —
Brand, K. u. A. Modersohn, Beitrag zur Kenntnis der Reduktion aromatischer Mono- und Polynitroverbindungen. (11. Mitt. über die Reduktion von Nitro- u. Polynitroverb.) 120, 160.
Brand, K. u. Heinrich Pabst, Untersuchungen in der Triphenylmethanreihe (gleichzeitig 12. Mitt. über Thiophenole) 120, 199.
Bredt, J. u. P. Pinten, Über die Oxydationsprodukte von Verbindungen der Camphan-, Fenchan- und Camphenylreihe mit Chromsäure, IV. Mitt. I. Darstellung von p-Oxo-camphenilon, p-Oxofenchon, p-Oxocampher, (d + l) p-Oxobornylacetat u. p-Oxobornylechlorid; II. Einwirkung von Brom auf jene Ketone und Zersetzung der Bromierungsprodukte durch Alkali 119, 81.
Busch, G. s. A. Kötz u. —
Busch, M. u. Wilh. Foerst, Über Phenacylhydrazin 119, 287.
- Chemnitius, F.**, Zur Technik der Glanzgoldfabrikation 119, 215; Über eine Methode zur technischen Gewinnung des Scopolamins 120, 221.
- Darmstaedter, Ernst**, Zur Geschichte des Äthers (Diäthyläthers) 120, 74.
Deussen, Ernst, Untersuchungen in der Mono- und Sesquiterpenreihe. 4. Abhdl, bzw. 9. über den gleichen Gegenstand. I. Zur Kenntnis des westindischen Sandelholzöles 120, 119.

- Elbs, K. u. O. H. Schaaf, Zur Kenntnis der Azopikrinsäure 120, 1.
- Englund, Bertil, Über einige Verbindungen von α -Glykolen mit Arsensäure u. Arsenessigsäure 120, 179.
- Foerst, W. s. M. Busch u. —.
- Fuchs, Karl, Notiz über die Darstellung von Quecksilberdimethyl 119, 209.
- Germar, H. s. J. Brecht und P. Pinten 119, 89.
- Gottfried, Siegfried s. G. Heller 120, 49, 55.
- de Greiff, H. s. J. Brecht u. P. Pinten 119, 89.
- Hämmerle, E. s. K. Beaucourt u. —.
- Hanssen, R. s. J. Meisenheimer, — u. A. Wächterowits.
- Heiduschka, A. u. B. Bienert, Beitrag zur Kenntnis des Kakao-rotos. II. 119, 199.
- Heiduschka, A. u. H. Schuster, Beiträge zur Kenntnis der Fettsäureglyceride 120, 145.
- Hein, Fr. u. W. Retter, Über die Anwendbarkeit der Analysenquarzlampe bei Gemischen fester Substanzen 119, 368.
- Heller, Gustav, Umwandlung von Chinazolonen in Triazol-derivate 120, 49; Bernstein säure-derivate aus Acylbenzylecyaniden 193.
- Heller, Gustav u. Ludwig Hessel, Über 4-Chlor-2-amino-benzoesäure 120, 64.
- Henze, M., Über die Kondensation der α -Cyansimtsäure durch Cyan-kalium 119, 157.
- Herrmann, Helmut s. G. Heller 120, 49, 59, 193, 194, 195, 197.
- Hessel, L. s. G. Heller u. —.
- Hölder, F. s. A. Bertho u. —.
- Jacobi, K. R. s. K. H. Slotta u. —.
- John, Hanns, Chinolinderivate. VIII. Verbindungen des 2-Phenyl-4-oxychinolins 119, 43. Chinolinderivate. IX. 2-Phenyl-4-mercapto-chinolin und 2-Phenyl-chinolin-4-sulfosäure 49; Chinolinderivate. X. 4-(2-Phenyl-chinolinyl)-amino-benzoesäuren 58.
- Kalckbrenner, E. s. P. Pfeiffer, —, W. Kunze u. K. Levin.
- Kleinfeller, Hans, Über zweiwertige Triazene 119, 61.
- Köhler, Willi s. G. Heller 120, 49, 54.
- Kötz, A. u. G. Busch, Über die Bildung von p-Menthon-3 und p-Menthol-3 aus Δ^2 -p-Menthen 119, 1.
- Korolew, A. J. s. B. N. Rutowski u. —.
- Krauss, F. u. G. Schrader, Zur Kenntnis der Cyanverbindungen der Platinmetalle. III. Über die Cyanverbindungen des Osmiums 119, 279. IV. Cyan-oxo-Salze des Osmiums 120, 86.
- Krollpfeiffer, F. u. H. Seebaum, Über die Gasbenzine der Schwelanlage der Gelsenkirchener Bergwerke A. G. 119, 131.
- Kunze, W. s. P. Pfeiffer, E. Kalckbrenner, — und K. Levin.
- Langenbeck, W., Die Einwirkung von Bromcyan auf tertiäre Imidazole 119, 77.
- Levin, K. s. P. Pfeiffer, E. Kalckbrenner u. —.
- Lewin, L. N., Über die Oxydation von Sulfiden mittels Benzoylhydroperoxyd, II. Mitteilung 119, 211.
- Lieser, Th. s. J. Brecht u. P. Pinten 119, 89.
- Lohaus, Hermann, Zur Synthese der Isomeren der Piperinsäure 119, 285.
- Mauthner, F., Über die Aufspaltung des Dioxymethylenringes 119, 74; die Synthese eines neuen Gallusaldehyds 306; über den Verlauf der Friedel- u. Crafts-schen Keton-synthese bei den Dialkylresorcinen 311.
- Meisenheimer, Jacob, Rudolf Hanssen u. Alfred Wächterowits, Über die Konfiguration

- o-substituierter Benzophenon-oxime. I. Über einige Oxy- u. Alkoxy-dimethyl-benzophenone u. ihre Oxime (bearb. v. R. Hansen) 119, 815. II. Über asymmetrische o, o'-substituierte Benzophenone u. ihre Oxime (bearb. von A. Wächterowitz) 848.
- Merkle, M. s. R. Stollé 119, 275.
- Mikšić, Josip, Einwirkung von Oxalylchlorid auf Resorcin 119, 218.
- Mikšić, Josip u. Zvonimir Pinterović, Neue Darstellungsmethode des Diphenyloxalesters u. der Dikresyloxalester 119, 281.
- Modersohn, A. s. K. Brand u. —.
- Nastukoff, A. M. u. V. W. Scheljagin, Über sp-Dijoddiphenylmethan 119, 808.
- Nekrassow, Alexander, Über den Aggregatzustand des Nitrils der Phenylbromessigsäure 119, 108.
- Pabst, H. s. K. Brand u. —.
- Petrenko-Kritschenko, P., Über das Gesetz der Periodizität 120, 225.
- Pfeiffer, P., E. Kalckbrenner, W. Kunze u. K. Levin, Über Hydrochalkone und Hydrochalkole 119, 109.
- Pinten, P. s. J. Bredt u. —.
- Pinterović, Z. s. J. Mikšić u. —.
- Reiter, W. s. Fr. Hein u. —.
- Rheinboldt, Heinrich u. Kurt Schneider, Molekülverbindungen organischer Jodide mit Schwefel 120, 288.
- Rutowski, B. N. u. A. J. Korolew, Über die Kondensation des Heptanals mit aromatischen Aldehyden 119, 272.
- Rutowski, B. N. u. J. W. Winogradowa, Über das Vorkommen von α - β -Pinen 120, 41.
- Schaaf, O. H. s. K. Elbs u. —.
- Scheljagin, V. W. s. A. M. Nastukoff u. —.
- Schneider, K. s. H. Rheinboldt u. —.
- Schrader, G. s. F. Krauss u. —.
- Schuster, H. s. A. Heiduschka u. —.
- Seebaum, H. s. F. Krollpfeiffer u. —.
- Slotta, K. H. u. K. R. Jacobi, Über organische Quecksilberbasen u. ihre Salze 120, 249.
- Spielmeyer, Gerhard s. Gustav Heller 120, 198, 195, 196.
- Stengel, Wilh. s. M. Busch u. W. Foerst 119, 292.
- Stollé, R., Über die Curtiusche Umlagerung bei Carbaminsäure-aziden: Bildung von Indazolonen u. dimolekularen Carbonylhydrazinen (Fortsetzung) 119, 275.
- Trautenberg, J. u. E. Wasserman, Chlorierung des Naphthalins in Benzollösung 120, 177.
- Tschitschibabin, A. E., Zur Frage nach der Existenz einer zweiten Oxalsäure 120, 214.
- Wächterowitz, A. s. J. Meisenheimer, R. Hansen u. —.
- Wasserman, E. s. J. Trautenberg u. —.
- Winogradowa, J. W. s. B. N. Rutowski u. —.
- Wünsche, E. s. Hanns John.





Sachregister

- Acetobenzylcyanid, Anil (G. Heller) 120, 196.
 Acetobrenscatechin (F. Mauthner) 119, 75.
 Acetylformylhydrazid (G. Heller) 120, 60.
 Äther (Diäthyläther), Geschichte des ~ (E. Darmataedter) 120, 74.
 3-Äthoxy-4,6-dimethyl-benzanilid (J. Meisenheimer, R. Hanssen u. A. Wächterowitz) 119, 888.
 3-Äthoxy-4,6-dimethyl-benzophenon (J. Meisenheimer, R. Hanssen u. A. Wächterowitz) 119, 882.
 α (β)-3-Äthoxy-4,6-dimethyl-benzophenonoxim (J. Meisenheimer, R. Hanssen u. A. Wächterowitz) 119, 882.
 Äthyl-quecksilber-chlorid (K. H. Slotta u. K. R. Jacobi) 120, 274.
 Äthyl-quecksilber-cyanid (K. H. Slotta u. K. R. Jacobi) 120, 294.
 Äthyl-quecksilber-salze (K. H. Slotta u. K. R. Jacobi) 120, 298.
 n-Alkyl-quecksilber-hydroxyde, Verh. gegen schwache Säuren (K. H. Slotta u. K. R. Jacobi) 120, 267.
 n-Alkyl-quecksilber-salze (K. H. Slotta u. K. R. Jacobi) 120, 298.
 2-Amino-4-chloranisol (K. Brand u. H. Pabst) 120, 206.
 α -n-Amyl- β -phenyl-acrolein (B. N. Rutowski u. A. J. Korolew) 119, 273.
 n-Amyl-quecksilber-cyanid (K. H. Slotta u. K. R. Jacobi) 120, 295.
 n-Amyl-quecksilber-hydroxyd (K. H. Slotta u. K. R. Jacobi) 120, 286.
 n-Amyl-quecksilber-salze (K. H. Slotta u. K. R. Jacobi) 120, 299.
 Amyrol (E. Deussen) 120, 123.
 Azide, starre, Reaktionen (A. Bertho) 120, 89.
 m-Azoanisol (K. Elbs u. O. H. Schaaf) 120, 8.
 m-Azophenetol (K. Elbs u. O. H. Schaaf) 120, 10.
 Azopikraminsäure (K. Elbs u. O. H. Schaaf) 120, 15.
 Azopikrinsäure (K. Elbs u. O. H. Schaaf) 120, 1, 7, 18.
 Benzal-naphthochromanon (P. Pfeiffer, E. Kalekbrunner, W. Kunze u. K. Levin) 119, 128.
 1-(o-Benzanilido)-2-phenyl-5-methyl-3,4-triazol (G. Heller) 120, 57.
 N-Benzoyl-3-acetoxy-4,6-dimethylanilin (J. Meisenheimer, R. Hanssen u. A. Wächterowitz) 119, 885.
 Benzoyl-o-aminobenzoessäure-p-(chlorbenzoyl)-hydrazid (G. Heller) 120, 56.
 N-Benzoyl-3-methoxy-4,6-dimethylanilin (J. Meisenheimer, R. Hanssen u. A. Wächterowitz) 119, 880, 887.
 2-Benzoyl-2-phenyl-1-cyan-propionsäure (F. Bachér) 120, 885.
 2-Benzoyl-2-phenyl-1-cyan-propionsäure-methylester (F. Bachér) 120, 884.
 4-(Benzyliden-2-heptyliden)-2-phenyl-oxazol-5 (B. N. Rutowski u. A. J. Korolew) 119, 274.
 Benzylsulfon (L. N. Leyin) 119, 214.
 Benzylsulfoxyd (L. N. Levin) 119, 218.
 Bernsteinsäurederivate (G. Heller) 120, 193.
 Bis-(äthyltriazeno-1,3)-benzol (H. Kleinfeller) 119, 61, 65.
 Bis-(4-bromphenyltriazeno)-acetylen (H. Kleinfeller) 119, 70.
 Bis-(phenyltriazeno)-acetylen (H. Kleinfeller) 119, 66.
 Bis-(phenyltriazeno-1,8)-benzol (H. Kleinfeller) 119, 61, 66.
 o-Brombenzal-7-methoxychromanon (P. Pfeiffer, E. Kalekbrunner)

- ner, W. Kunze u. K. Levin) 119, 127.
- 2-Brom-4-chloranisol (K. Brand u. H. Pabst) 120, 206.
- Brom-chlor-oxy-benzophenon (J. Meisenheimer, R. Hanssen u. Wächterowitz) 119, 354.
- 2-Brom-2',4'-dichlorbenzophenon (J. Meisenheimer, R. Hanssen u. A. Wächterowitz) 119, 350.
- 2-Brom-1,4-dimethyl-imidazol (W. Langenbeck) 119, 78.
- 2-Brom-iso-pilocarpin-chlorhydrat (W. Langenbeck) 119, 79.
- 2-Brom-2'-methoxy-5'-methyl-benzophenon (J. Meisenheimer, R. Hanssen u. A. Wächterowitz) 119, 362.
- 2-Brom-2'-methoxy-5'-methyl-benzophenonoxim (J. Meisenheimer, R. Hanssen u. A. Wächterowitz) 119, 363.
- 2-Brom-5-nitro-2'-oxy-5'-methyl-benzophenon (J. Meisenheimer, R. Hanssen u. A. Wächterowitz) 119, 355.
- 2-Brom-5-nitro-2'-oxy-5'-methyl-benzophenonoxim (J. Meisenheimer, R. Hanssen u. A. Wächterowitz) 119, 357.
- Bromoform u. Schwefel (H. Reinholdt u. K. Schneider) 120, 245.
- 2-Brom-2'-oxy-5'-methyl-benzophenon (J. Meisenheimer, R. Hanssen u. A. Wächterowitz) 119, 358.
- 2-Brom-2'-oxy-5'-methyl-benzophenonoxim (J. Meisenheimer, R. Hanssen u. A. Wächterowitz) 119, 361.
- p-Bromphenacylhydrazin (M. Busch u. W. Foerst) 119, 296.
- (Bromphenyl)-chlorindoxazen (J. Meisenheimer, R. Hanssen u. A. Wächterowitz) 119, 355.
- 2-Brom-pilocarpin (W. Langenbeck) 119, 79.
- 2-Brom-4'-methoxychalkon (P. Pfeiffer, E. Kalkbrenner, W. Kunze u. K. Levin) 119, 124.
- 2-Brom-4'-methoxyhydrochalkon (P. Pfeiffer, E. Kalkbrenner, W. Kunze u. K. Levin) 119, 123.
- Brom-oxo-bornylebhlrid (J. Bredt u. P. Pinten) 119, 107.
- Brom-oxo-fencholensäure (J. Bredt u. P. Pinten) 119, 99.
- n-Butyl-quecksilber-cyanid (K. H. Slotta u. K. R. Jacobi) 120, 284.
- n-Butyl-quecksilber-hydroxyd (K. H. Slotta u. K. R. Jacobi) 120, 285.
- n-Butyl-quecksilber-salze (K. H. Slotta u. K. R. Jacobi) 120, 299.
- Cadalinpikrat (E. Deussen) 120, 125.
- d-Cadinen (E. Deussen) 120, 121.
- 1-Cadinendihydrochlorid (E. Deussen) 120, 126, 128.
- α -Caprylo- β -myristo- α' -laurin (A. Heiduschka u. H. Schuster) 120, 156.
- α -Caprylo- β -myristo- α' -olein (A. Heiduschka u. H. Schuster) 120, 156.
- α -Caprylo- β -oleo- α' -myristin (A. Heiduschka u. A. Schuster) 120, 157.
- 1-(o-Carboxyphenyl)-2-(p-chlorphenyl)-5-phenyl-3,4-triazol (G. Heller) 120, 57.
- 1-(Carboxyphenyl)-2,5-di-(p-chlorphenyl)-3,4-triazol (G. Heller) 120, 57.
- 1-(Carboxyphenyl)-2,5-di-phenyl-3,4-triazol (G. Heller) 120, 54.
- 1-(o-Carboxyphenyl)-2-phenyl-5-(p-chlorphenyl)-3,4-triazol (G. Heller) 120, 56.
- 1-(o-Carboxyphenyl)-2-phenyl-5-methyl-3,4-triazol (G. Heller) 120, 55; Dinitrat 58.
- α -Caryophyllen (E. Deussen) 120, 133.
- Caryophyllenreihe, Nomenklatur (E. Deussen) 120, 133.
- n-Cetyl-bromid (K. H. Slotta u. K. R. Jacobi) 120, 280.
- n-Cetyl-quecksilber-hydroxyd (K. H. Slotta u. K. R. Jacobi) 120, 287.
- n-Cetyl-quecksilber-salze (K. H. Slotta u. K. R. Jacobi) 120, 281.
- Chinazolone, Umw. in Triazolderivate (G. Heller) 120, 49.
- 4-Chlor-2-acetantranil (G. Heller u. L. Hessel) 120, 71.
- 4-Chlor-2-acetantranilsäure (G. Heller u. L. Hessel) 120, 71.

- 4-Chlor-2-aminobenzoessäure (G. Heller u. L. Hessel) 120, 64, 67.
 4-Chlor-2-aminobenzoessäureäthylester (G. Heller u. L. Hessel) 120, 68.
 4-Chlor-2-aminobenzoessäure-diäcetylhydrazid (G. Heller u. L. Hessel) 120, 68.
 4-Chlor-2-aminobenzoessäurehydrazid (G. Heller u. L. Hessel) 120, 68.
 p-Chlorbenzal-p-bromphenacylhydrazon (M. Busch u. W. Foerst) 119, 299.
 o-Chlorbenzal-7-methoxychromanon (P. Pfeiffer, E. Kalckbrenner, W. Kunze u. K. Levin) 119, 127.
 o-Chlorbenzal-1-phenyl-2-semicarbazid (R. Stollé) 119, 277.
 4-Chlor-2-benzoylaminobenzoessäure (G. Heller u. L. Hessel) 120, 70.
 (p-Chlorbenzoyl)-o-aminobenzoessäurebenzoylhydrazid (G. Heller) 120, 57.
 (p-Chlorbenzoyl)-aminobenzoessäure, (p-chlorbenzoyl)-hydrazid (G. Heller) 120, 57.
 (p-Chlorbenzoyl)-o-aminobenzoessäurehydrazid (G. Heller) 120, 58.
 4-Chlor-2,1-benzoylanthranil (G. Heller u. L. Hessel) 120, 69.
 2-Chlorchalkon (P. Pfeiffer, E. Kalckbrenner, W. Kunze u. K. Levin) 119, 119.
 3-Chlorhydrochalkon (P. Pfeiffer, E. Kalckbrenner, W. Kunze u. K. Levin) 119, 119, 120.
 2-Chlorhydrochalkon (P. Pfeiffer, E. Kalckbrenner, W. Kunze u. K. Levin) 119, 119.
 Chlormenthen (A. Kötze u. G. Busch) 119, 38.
 Chlormenthyl (A. Kötze u. G. Busch) 119, 21.
 2-Chlor-4'-methoxychalkon (P. Pfeiffer, E. Kalckbrenner, W. Kunze u. K. Levin) 119, 122.
 2-Chlor-4'-methoxyhydrochalkon (P. Pfeiffer, E. Kalckbrenner, W. Kunze u. K. Levin) 119, 122.
 7-Chlor-2-methyl-8-amino-4-chinazolon (G. Heller u. L. Hessel) 120, 72.
 7-Chlor-2-phenyl-8-amino-4-chinazolon (G. Heller u. L. Hessel) 120, 71.
 α-Chlor-α-phenyl-γ-(o-chlorphenyl)-propan (P. Pfeiffer, E. Kalckbrenner, W. Kunze u. K. Levin) 119, 122.
 4-Chlorphenyl-2-glycin-1-carbonsäure (G. Heller u. L. Hessel) 120, 73.
 4-Chlorphenyl-2-glycinnitril-1-carbonsäure (G. Heller u. L. Hessel) 120, 72.
 6-Chlor-3-phenyl-3-hydrazino-2,4-dihydrobenzoxazon (G. Heller u. L. Hessel) 120, 70.
 α,β-trans-γ,δ-cis-Cinnamylidenessigsäure (H. Lohaus) 119, 269.
 cis-cis-Cinnamylidenessigsäure (?) (H. Lohaus) 119, 261.
 cis-Cinnamylidenmalonsäure (H. Lohaus) 119, 262, 264.
 Curtiusche Umlagerung bei Carbinaminsäureaziden (R. Stollé) 119, 275.
 2-Cyan-4-chloranisol (K. Brand u. H. Pabst) 120, 207.
 α-Cyansimtsäure, Kond. (M. Henze) 119, 157.
 Cyclopentadien (F. Krollpfeiffer u. H. Seebaum) 119, 153.
 Desyliden-cyanessigester (F. Bachér) 120, 332.
 Desyliden-methylester (F. Bachér) 120, 333.
 Diäcetyldiphenylbernsteinsäuredinitril (G. Heller) 120, 194.
 Diäcetoressorcin, Monomethyläther (F. Mauthner) 119, 812, 818; Dimethyläther 812, 818.
 Diäcetylbenzhydrazid (G. Heller) 120, 59.
 Diäcetyl-phenacylhydrazin (M. Busch u. W. Foerst) 119, 294.
 m-Diäthoxyazobenzol (K. Elbs u. O. H. Schaaf) 120, 10.
 Diaminotetranitrodioxyazobenzol (K. Elbs u. O. H. Schaaf) 120, 15.
 Dibenzhydrazid (G. Heller) 120, 60.
 Dibenzoyl-äthan-tetracarbonsäureester (F. Bachér) 120, 336.
 Dibenzoyldiphenylbernsteinsäureanhydrid (G. Heller) 120, 198.
 Dibenzoyldiphenylbernsteinsäuredinitril (G. Heller) 120, 197.

- Dibrom-diphenyl-oxodihydropyrazin (M. Busch und W. Foerst) 119, 297.
- 3,5-Dicarbomethoxy-4-monomethylgallusaldehyd (F. Mauthner) 119, 809.
- 3,5-Dicarbomethoxy-4-monomethylgallussäure (F. Mauthner) 119, 807.
- Dichloracetylbenzhydrazidchlorid (G. Heller) 120, 68.
- β,β -Dichloräthylsulfon (L. N. Levin) 119, 214.
- β,β -Dichloräthylsulfoxyd (L. N. Levin) 119, 218.
- Di-(4-chlor-2-aminobenzoessäure)-hydrazid (G. Heller u. L. Hessel) 120, 69.
- p-Dichlorbenzalazin (M. Busch u. W. Foerst) 119, 302.
- Dichlor(bisbenzazimid) (G. Heller u. L. Hessel) 120, 69.
- 2,2-Dichlorindigo (G. Heller und L. Hessel) 120, 78.
- 3-(2,4-Dichlorphenyl)-indoxazen (J. Meisenheimer, R. Hanssen u. A. Wächterowitz) 119, 854.
- Dihydro-anisal-2-aceto-1-naphthol (P. Pfeiffer, E. Kalckbrenner, W. Kunze u. K. Levin) 119, 126.
- Diglykol-arsensäure (B. Englund) 120, 179.
- Diglykol-arson-assigsäure (B. Englund) 120, 181.
- Dihydro-benzal-2-aceto-1-naphthol (P. Pfeiffer, E. Kalckbrenner, W. Kunze u. K. Levin) 119, 126.
- Dihydro-piperonal-2-aceto-1-naphthol (P. Pfeiffer, E. Kalckbrenner, W. Kunze u. K. Levin) 119, 126.
- γ,δ -Dihydropiperonylenmalonsäure (H. Lohaus) 119, 265.
- Dijod-acetylen und Schwefel (H. Rheinboldt u. K. Schneider) 120, 245.
- Dijodäthan u. Schwefel (H. Rheinboldt u. K. Schneider) 120, 248.
- Dijodäthylen u. Schwefel (H. Rheinboldt u. K. Schneider) 120, 248.
- p-Dijodbenzol und Schwefel (H. Rheinboldt u. K. Schneider) 120, 247.
- sp-Dijodbenzophenon (A. M. Nastukoff u. V. W. Scheljagin) 119, 304.
- sp-Dijodbenzophenonoxim (A. M. Nastukoff u. V. W. Scheljagin) 119, 305.
- sp-Dijoddiphenylmethan (A. M. Nastukoff u. V. W. Scheljagin) 119, 303.
- Dikresyloxalester, neue Darst. (J. Mikšić u. Z. Pinterović) 119, 281.
- m-Dimethoxyazobenzol (K. Elbs u. O. H. Schaaf) 120, 8.
- 2,2'-Dimethoxy-5,5'-dichlor-triphenylcarbinol (K. Brand u. H. Pabst) 120, 211.
- 2,2'-Dimethoxy-5,5'-dichlor-triphenylmethan (K. Brand u. H. Pabst) 120, 211.
- 3,4-Dimethoxy-hydrochalkon (P. Pfeiffer, E. Kalckbrenner, W. Kunze u. K. Levin) 119, 116.
- 1,3-Dimethyl-4-oxy-6-aminobenzol (J. Meisenheimer, R. Hanssen u. A. Wächterowitz) 119, 888.
- 2,6-Dinitro-4-hydroxylaminotoluol (K. Brand u. A. Modersohn) 120, 174.
- Dinitrohydroxylaminphloroglucin (K. Elbs u. O. H. Schaaf) 120, 26.
- Dioxymethylenring, Aufspaltung (F. Mauthner) 119, 74.
- 3,5-Dioxy-4-monomethylbenzaldehyd (F. Mauthner) 119, 809.
- 2,2'-Dioxy-5-nitro-5'-methyl-benzophenon (J. Meisenheimer, R. Hanssen u. A. Wächterowitz) 119, 857.
- Diphenylbernsteinsäurenitril (G. Heller) 120, 196.
- 2,8-Diphenyl-5-bromphenyl-1-chlorbenzalamino-1,3,4-triazin-tetrahydrid (M. Busch u. W. Foerst) 119, 300.
- 2,3-Diphenyl-butan-1,1,4,4-tetracarbonsäure-tetramethylester (F. Bachér) 120, 328.
- β,δ -Diphenyl- γ -carboxy-adipinsäure (M. Henze) 119, 185; isomere ~ 187.
- Di-(2-phenyl-4-chinoly)-disulfid (H. John) 119, 50.
- (Di-2-phenyl-4-chinoly)-sulfid (H. John) 119, 55.
- 1,2-Diphenyl-cyclobutan (?) (F. Bachér) 120, 337.

- 2,5-Diphenyl-cyclopentamethylen-1-carbonsäure (M. Henze) 119, 168.
- Diphenyljodinium-trijodid u. Schwefel (H. Rheinboldt u. K. Schneider) 120, 247.
- 1,5-Di-phenyl-2-methyl-1,3,4-triazol (H. Heller) 120, 80.
- Diphenyloxalester, neue Darst. (J. Mišić u. Z. Pinterović) 119, 281.
- 2,4-Diphenyl-1,3,4-tricyan-n-butan (M. Henze) 119, 168.
- β,δ -Diphenyl- α,γ,δ -tricyan-valeriansäure (M. Henze) 119, 161.
- Dipinakon-arsensäure (B. Englund) 120, 183.
- Dipinakon-arson-essigsäure (B. Englund) 120, 183.
- α,α' -Distearin (A. Heiduschka u. H. Schuster) 120, 149.
- Fural-naphthochromanon (P. Pfeiffer, E. Kalckbrenner, W. Kunze u. K. Levin) 119, 129.
- Fettsäureglyceride (A. Heiduschka u. H. Schuster) 120, 145.
- Heptanal (B. N. Rutowski und A. J. Korolew) 119, 272.
- n-Heptyl-quecksilber-cyanid (K. H. Slotta u. K. R. Jacobi) 120, 295.
- n-Heptyl-quecksilber-hydroxyd (K. H. Slotta u. K. R. Jacobi) 120, 286.
- n-Heptyl-quecksilber-salze (K. H. Slotta u. K. R. Jacobi) 120, 299.
- Hexajodbenzol und Schwefel (H. Rheinboldt u. K. Schneider) 120, 247.
- 2,4,6,2',4',6'-Hexanitro-diäthoxyazobenzol (K. Elbs u. O. H. Schaaf) 120, 14.
- 2,4,6,2',4',6'-Hexanitro-5,5'-dimethoxyazobenzol (K. Elbs u. O. H. Schaaf) 120, 11.
- n-Hexyl-quecksilber-cyanid (K. H. Slotta u. K. R. Jacobi) 120, 295.
- n-Hexyl-quecksilber-hydroxyd (K. H. Slotta u. K. R. Jacobi) 120, 286.
- n-Hexyl-quecksilber-salze (K. H. Slotta u. K. R. Jacobi) 120, 299.
- Humulen (E. Deussen) 120, 183.
- Hydrochalkole (P. Pfeiffer, E. Kalckbrenner, W. Kunze u. K. Levin) 119, 109, 113, 115.
- Hydrochalkone (P. Pfeiffer, E. Kalckbrenner, W. Kunze u. K. Levin) 119, 109, 113.
- Imidazole, tertiäre u. Bromcyan (W. Langenbeck) 119, 77.
- Isoazopikraminsäure (K. Elbs u. O. H. Schaaf) 120, 15.
- Isopiperinsäure (H. Lohaus) 119, 254.
- Isochavicinsäure (H. Lohaus) 119, 269 (?).
- Jodide, org. mit Schwefel, Molekülverbb. (H. Rheinboldt u. K. Schneider) 120, 288.
- Jodoform u. Antimontribromid (H. Rheinboldt u. K. Schneider) 120, 248.
- Jodoform u. Schwefel (H. Rheinboldt u. K. Schneider) 120, 240.
- Kakaorot (A. Heiduschka u. B. Bienert) 119, 199.
- Konfigurations-substituierter Benzophenonoxime (J. Meisenheimer, R. Hansen u. A. Wächterowitz) 119, 815.
- 3-Keto-2,5-diphenyl-cyclopentamethylen-1-carbonsäure (M. Henze) 119, 167.
- Leitfähigkeit d. n-Alkyl-quecksilberhydroxyde (K. H. Slotta u. K. R. Jacobi) 120, 283, 290ff.
- α -Lauro- β -caprylo- α' -myristin (A. Heiduschka u. H. Schuster) 120, 155.
- p-Menth(an)ol-4 (A. Kötz u. G. Busch) 119, 18.
- Δ^2 -p-Menthen (A. Kötz u. G. Busch) 119, 17, 37.
- Menthenbisnitroschlorid (A. Kötz u. G. Busch) 119, 18.
- Menthenchlorhydrin (A. Kötz u. G. Busch) 119, 21.
- Δ^2 -p-Menthenoxyd (A. Kötz u. G. Busch) 119, 19, 37.
- p-Menthol-8 (A. Kötz u. G. Busch) 119, 1; saur. Phthalester 27.
- p-Menthon-8 (A. Kötz u. G. Busch) 119, 1, 37; 40.
- 2-Methoxy-5-chlorbenzoesäure (K. Brand u. H. Pabst) 120, 207.

- 2-Methoxy-5-chlorbenzoesäuremethylester (K. Brand u. H. Pabst) 120, 208.
- 2-Methoxy-5-chlor-triphenylcarbinol (K. Brand u. H. Pabst) 120, 209.
- 2-Methoxy-5-chlor-triphenylmethan (K. Brand u. H. Pabst) 120, 210.
- 3-Methoxy-4,6-dimethyl-benzauilid (J. Meisenheimer, R. Hanssen u. A. Wächterowitz) 119, 325.
- 3-Methoxy-4,6-dimethyl-benzophenon (J. Meisenheimer, R. Hanssen u. A. Wächterowitz) 119, 325.
- 4-Methoxy-2,5-dimethyl-benzophenon (J. Meisenheimer, R. Hanssen u. A. Wächterowitz) 119, 342.
- $\alpha(\beta)$ -3-Methoxy-4,6-dimethyl-benzophenonoxim (J. Meisenheimer, R. Hanssen u. A. Wächterowitz) 119, 327.
- 2-Methoxy-5-methylanilin, o-Brombenzoylderivat (J. Meisenheimer, R. Hanssen u. A. Wächterowitz) 119, 365.
- 3-(2-Methoxy-5-methyl-phenyl)-indoxazin (J. Meisenheimer, R. Hanssen u. A. Wächterowitz) 119, 366.
- 2-Methyl-3-amino-4-chinazolon (G. Heller) 120, 68.
- Methylendioxy- ω -bromstyrol (H. Lohaus) 119, 243, 244.
- 3,4-Methylendioxy hydrochalkon (P. Pfeiffer, E. Kalckbrenner, W. Kunze u. K. Levin) 119, 117.
- Methylen-3,4-dioxyphenyl-acetylen (H. Lohaus) 119, 243, 245.
- Methylendioxyphenylpropargylaldehyd (H. Lohaus) 119, 247.
- Methylendioxyphenylpropargylaldehyddiäthylacetal (H. Lohaus) 119, 245.
- Methylendioxyzimtaldehyd (H. Lohaus) 119, 252.
- Methylendioxyzimtsäure (H. Lohaus) 119, 243, 244.
- Methylendioxyzimtsäuredibromid (H. Lohaus) 119, 243, 244.
- Methylenjodid und Schwefel (H. Rheinboldt u. K. Schneider) 120, 242.
- 2-Methyl-7-nitro-xanthon (J. Meisenheimer, R. Hanssen u. A. Wächterowitz) 119, 366.
- Methyl-quecksilber-cyanid (K. H. Slotta u. K. R. Jacobi) 120, 294.
- Methyl-quecksilber-hydroxyd (K. H. Slotta u. K. R. Jacobi) 120, 282.
- Methyl-quecksilber-salze (K. H. Slotta u. K. R. Jacobi) 120, 298.
- 2-Methyl-xanthon (J. Meisenheimer, R. Hanssen u. A. Wächterowitz) 119, 360.
- Mono-brom-dioxo-camphan (J. Bredt u. P. Pinten) 119, 104.
- Mononitrodihydroxylaminphloroglucin (K. Elbs u. O. H. Schaeff) 120, 26.
- α -Monostearin (A. Heiduschka u. H. Schuster) 120, 148.
- α -Myristo- β -lauro- α' -caprylin (A. Heiduschka u. H. Schuster) 120, 154.
- α -Myristo- β -myristo- α' -palmitin (A. Heiduschka u. H. Schuster) 120, 158.
- α -Myristo- β -palmito- α' -myristin (A. Heiduschka u. H. Schuster) 120, 162.
- α -Naphthyl-quecksilber-chlorid (K. H. Slotta u. K. R. Jacobi) 120, 289.
- α -Naphthyl-quecksilber-hydroxyd (K. H. Slotta u. K. R. Jacobi) 120, 288, 289.
- m-Nitrobenzal-p-bromphenacylhydrazon (M. Busch u. W. Foerst) 119, 299.
- o(m)-Nitrobenzol phenacylhydrazon (M. Busch u. W. Foerst) 119, 295.
- 2-Nitro-4-chloranisol (K. Brand u. H. Pabst) 120, 205.
- 2-Nitro-4-hydroxylaminoanisol (K. Brand u. A. Modersohn) 120, 174.
- 2-Nitro-4-(6)-hydroxylaminotoluol (K. Brand u. A. Modersohn) 120, 172, 176.
- m-Nitro-phenacylhydrazin (M. Busch u. W. Foerst) 119, 301.
- m-Nitro- β -phenylhydroxylamin (K. Brand u. A. Modersohn) 120, 171, 176.
- Nopinon (B. N. Rutowski u. J. W. Winogradowa) 120, 45.
- α -Oleo- β -caprylo- α' -myristin (A. Heiduschka u. H. Schuster) 120, 158.

- Osmium, Cyanverbb. (F. Kraus u. G. Schrader) 119, 279; Cyano-oxo-Salze 120, 86.
- Oxäthyl-2-cyclohexanol-1 (A. Kötze u. G. Busch) 119, 86.
- Oxalsäure, Frage nach Existenz einer zweiten ~ (A. E. Tschischibabin) 120, 214.
- (d + l) Oxo-borneol (J. Bredt u. P. Pinten) 119, 106.
- (d + l) p-Oxo-bornylacetat (J. Bredt u. P. Pinten) 119, 81, 104.
- p-Oxo-bornylchlorid (J. Bredt u. P. Pinten) 119, 81, 107.
- Oxo-brom-bornyl-acetat (J. Bredt u. P. Pinten) 119, 106.
- Oxobromcamphenillon (J. Bredt u. P. Pinten) 119, 98.
- Oxobromfenchon (J. Bredt u. P. Pinten) 119, 98.
- Oxo-camphenilolensäure (J. Bredt u. P. Pinten) 119, 94.
- p-Oxo-camphenillon (J. Bredt u. P. Pinten) 119, 81, 99.
- p-Oxo-campher (J. Bredt u. P. Pinten) 119, 81, 102.
- (d + l) Oxo-campher (J. Bredt u. P. Pinten) 119, 106.
- Oxocampholensäure (J. Bredt u. P. Pinten) 119, 104.
- Oxofencholensäure (J. Bredt u. P. Pinten) 119, 97.
- p-Oxo-fenchon (J. Bredt u. P. Pinten) 119, 81, 96.
- o-Oxybenzal-p-bromphenacylhydrazon (M. Busch u. W. Foerst) 119, 298.
- o-Oxybenzal-phenacylhydrazon (M. Busch u. W. Foerst) 119, 298.
- 3-Oxy-4, 6-dimethyl-benzanilid (J. Meisenheimer, R. Hanssen u. A. Wächterowitz) 119, 836 bis 837.
- 3-Oxy-4, 6-dimethyl-benzoesäure (J. Meisenheimer, R. Hanssen u. A. Wächterowitz) 119, 830, 833, 838.
- 3(2)-Oxy-4, 6(3, 5)-dimethyl-benzophenon (J. Meisenheimer, R. Hanssen u. A. Wächterowitz) 119, 825, 826, 833, 838.
- 4-Oxy-2, 5-dimethyl-benzophenon (J. Meisenheimer, R. Hanssen u. A. Wächterowitz) 119, 842.
- 2-Oxy-3, 5-dimethyl-benzophenon-oxim (J. Meisenheimer, R. Hanssen u. A. Wächterowitz) 119, 833.
- 3-Oxy-4, 6-dimethyl-benzophenon-oxim (J. Meisenheimer, R. Hanssen u. A. Wächterowitz) 119, 834.
- α -Palmito- β -lauro- α' -palmitin (A. Heiduschka u. H. Schuster) 120, 151.
- α -Palmito- β -palmito- α' -laurin (A. Heiduschka u. H. Schuster) 120, 152.
- Pentanitrodioxyphenylphentriazol (K. Elbs u. O. H. Schaaf) 120, 18.
- Periodizität, Über d. Gesetz der ~ (P. Petrenko-Kritschenko) 120, 225.
- Phenacylhydrazin (M. Busch u. W. Foerst) 119, 287, 290.
- Phenol, Präparatives zur Nitrierung (K. Beaucourt u. E. Hammerle) 120, 185.
- 2-Phenyl-4-acetyloxy-chinolin (H. John) 119, 48.
- 2-Phenyl-4-äthoxy-chinolin (H. John) 119, 44.
- 2-Phenyl-4-(p)-amino-phenoxy-chinolin (H. John) 119, 47.
- β -Phenyl- γ benzoylbuttersäure (M. Henze) 119, 170.
- 2-Phenyl-benzoyloxy-chinolin (H. John) 119, 44.
- Phenylbromessigsäure, Nitril, Aggregatzustand (A. Nekrassow) 119, 108.
- 3-Phenyl-5-bromphenyl-1-chlor-benzalamino-tetrahydro-1, 2, 4-triazin (M. Busch u. W. Foerst) 119, 301.
- 2-Phenyl-4-chinoly-äthyl-sulfid (H. John) 119, 57.
- 2-Phenyl-4-chinoly-allyl-sulfid (H. John) 119, 58.
- 4-(2-Phenyl-chinoly)-(o) (m) (p)-amino-benzoesäure (H. John) 119, 56, 58, 60.
- 4-(2-Phenyl-chinoly)-m-(p)-amino-benzoesäureäthylester (H. John) 119, 59, 60.
- 2-Phenyl-4-chinoly-iso-amyl-sulfid (H. John) 119, 52.
- 2-Phenyl-4-chinoly-methyl-sulfid (H. John) 119, 51.

- 2-Phenyl-chinolin-4-sulfosäure (H. John) 119, 58.
 Phenyl - 1 - o - chlorphenyl-3-oxy-5-triazol-1, 2, 4 (R. Stollé) 119, 278.
 2-Phenyl-3-diacetylamino-4-chinazolon (G. Heller) 120, 54.
 2-Phenyl-1,2-dihydro-1,2,3,4-tetrazin (?) (H. Kleinfeller) 119, 70.
 2-Phenyl-5,7-dimethyl-benzoxazol (J. Meisenheimer, R. Hansen u. A. Wächterowitz) 119, 340.
 1-Phenyl-2,5-dimethyl-1,2,4-triazol (G. Heller) 120, 62.
 2-Phenyl-4-(o)-iso-propyl-m-methyl-phenoxy-chinolin (H. John) 119, 48.
 2-Phenyl-4-(m)-kresoxy-chinolin (H. John) 119, 45.
 2-Phenyl-4-mercapto-chinolin (H. John) 119, 49.
 2-Phenyl-4-(o)-methoxy-phenoxy-chinolin (H. John) 119, 47.
 2-Phenyl-5-methyl-1,3,4-triazol (G. Heller) 120, 62.
 2-Phenyl-4-(p)-nitro-phenoxy-chinolin (H. John) 119, 46.
 2-Phenyl-4-oxychinolin (H. John) 119, 45.
 2-Phenyl-4-phenoxy-chinolin (H. John) 119, 45.
 Phenylpropargyldenmalonsäure (H. Lohaus) 119, 242.
 Phenyl-quecksilber-chlorid (K. H. Slotta u. K. R. Jacobi) 120, 288.
 Phenyl-quecksilber-hydroxyd (K. H. Slotta u. K. R. Jacobi) 120, 287.
 Phenyl-quecksilber-jodid (K. H. Slotta u. K. R. Jacobi) 120, 288.
 Phenylsulfon (L. N. Lewin) 119, 214.
 Phenylsulfoxyd (L. N. Lewin) 119, 213.
 1-Phenyl-1,3,4-triazol (G. Heller) 120, 62.
 Piperin (H. Lohaus) 119, 269, 270.
 Piperinsäure, Isomere (H. Lohaus) 119, 285.
 Piperonal - naphthochromanon (P. Pfeiffer, E. Kalckbrenner, W. Kunze u. K. Levin) 119, 129.
 Piperonylacetylen (H. Lohaus) 119, 243.
 Piperonylacrolein (H. Lohaus) 119, 252.
 Piperonylenmalonsäure (H. Lohaus) 119, 253, 267, 268.
 Piperonylpropan (H. Lohaus) 119, 259.
 Piperonylpropargyldenmalonsäure (H. Lohaus) 119, 249.
 Piperonylpropylalkohol (H. Lohaus) 119, 259.
 n-Propyl-quecksilber-cyanid (K. H. Slotta u. K. R. Jacobi) 120, 294.
 n-Propyl-quecksilber-hydroxyd (K. H. Slotta u. K. R. Jacobi) 120, 284.
 n-Propyl-quecksilber-salze (K. H. Slotta u. K. R. Jacobi) 120, 298.
 [o]-Protocatechusäure (F. Mauthner) 119, 76.
 β -Resemin (J. Mikšić) 119, 220.
 Resjankin (J. Mikšić) 119, 224.
 Resperin (J. Mikšić) 119, 224, 228.
 Scopolamin (F. Chemnitius) 120, 221.
 Tetrabromäthylen u. Schwefel (H. Rheinboldt u. K. Schneider) 120, 246.
 Tetrajodäthylen u. Schwefel (H. Rheinboldt u. K. Schneider) 120, 241.
 Trijodnitro-äthylen u. Schwefel (H. Rheinboldt u. K. Schneider) 120, 244.
 1-p-Tolyl-2-methyl-5-phenyl-1,3,4-triazol (G. Heller) 120, 61.
 1-o-Tolyl-2-phenyl-5-methyl-1,3,4-triazol (G. Heller) 120, 61.
 Triazene, zweiwertige (W. Kleinfeller) 119, 61.
 1,2,3-Triazole (A. Bertho u. F. Hölder) 119, 173.
 Triazolpikraminsäure (K. Elbs u. O. H. Schaaf) 120, 17.
 Triazolpikrinsäure (K. Elbs u. O. H. Schaaf) 120, 18.
 Trihydroxylamintrioxybenzol (K. Elbs u. O. H. Schaaf) 120, 26.
 3,4,4'-Trimethoxyhydrochalkon (P. Pfeiffer, E. Kalckbrenner, W. Kunze u. K. Levin) 119, 118.
 2,2',2''-Trimethoxy-5,5',5''-trichlor-triphenylcarbinol (K. Brand u. H. Pabst) 120, 212.

- 2,2',2''-Trimethoxy-5,5',5''-trichlor-triphenylmethan. (K. Brand u. H. Pabst) 120, 218.
- Truxillaäuresynthese (F. Bachér) 120, 801.
- Truxillaäuresynthese (F. Bachér) 120, 801, 828.
- d-Weinsäure-arson-essigsäure (B. Englund) 120, 188.
- 1-p-Xylyl-4-äthyl-1,2,8-triazol (A. Bertho u. F. Hölder) 119, 186.
- p-Xylylasid (A. Bertho u. F. Hölder) 119, 188.
- 1-p-Xylyl-4-methyl-1,2,8-triazol (A. Bertho u. F. Hölder) 119, 184.
- 1-p-Xylyl-4-phenyl-1,2,8-triazol (A. Bertho u. F. Hölder) 119, 185.
- 1-p-Xylyl 4-i-propyl-1,2,8-triazol (A. Bertho u. F. Hölder) 119, 184.
- 1-p-Xylyl-1,2,8-triazol (A. Bertho u. F. Hölder) 119, 186.
- 1-p-Xylyl-1,2,8-triazol-4-carbon-
asid-5-isocyanat (A. Bertho u. F. Hölder) 119, 196.
- 1-p-Xylyl-1,2,8-triazol-4,5-dicar-
bonsäure (A. Bertho u. F. Hölder) 119, 194.
- 1-p-Xylyl-1,2,8-triazol-4,5-dicar-
bonsäuredihydrazid (A. Bertho u. F. Hölder) 119, 195.





Formelregister

C₁-Gruppe

CH₃ClHg	Methyl-quecksilber-chlorid (K. H. Slotta u. K. R. Jacobi) 120, 278.
CH₃BrHg	Methyl-quecksilber-bromid (K. H. Slotta u. K. R. Jacobi) 120, 272.
CH₃JHg	Methyl-quecksilber-jodid (K. H. Slotta u. K. R. Jacobi) 120, 278.
CH₃OHg	Methyl-quecksilber-hydroxyd (K. H. Slotta u. K. R. Jacobi) 120, 288.

— 1 IV —

CH₃O₂NHg	Methyl-quecksilber-nitrat (K. H. Slotta u. K. R. Jacobi) 120, 297.

C₂-Gruppe

C₂H₅NHg	Methyl-quecksilber-cyanid (K. H. Slotta u. K. R. Jacobi) 120, 294.
C₂H₅ClHg	Äthyl-quecksilber-chlorid (K. H. Slotta u. K. R. Jacobi) 120, 274.
C₂H₅BrHg	Äthyl-quecksilber-bromid (K. H. Slotta u. K. R. Jacobi) 120, 274.
C₂H₅JHg	Äthyl-quecksilber-jodid (K. H. Slotta u. K. R. Jacobi) 120, 274.
C₂H₅OHg	Äthyl-quecksilber-hydroxyd (K. H. Slotta u. K. R. Jacobi) 120, 284.

— 2 IV —

C₂H₅O₂NHg	Äthyl-quecksilber-nitrat (K. H. Slotta u. K. R. Jacobi) 120, 297.
C₂H₅O₄SHg	Methyl-quecksilber-sulfat (K. H. Slotta u. K. R. Jacobi) 120, 298.

C₃-Gruppe

C₃H₇NHg	Äthyl-quecksilber-cyanid (K. H. Slotta u. K. R. Jacobi) 120, 294.
C₃H₇O₂N	Acetylformylhydrazid (G. Heller) 120, 60.
C₃H₇O₂Hg	Methyl-quecksilber-acetat (K. H. Slotta u. K. R. Jacobi) 120, 295.
C₃H₇ClHg	n-Propyl-quecksilber-chlorid (K. H. Slotta u. K. R. Jacobi) 120, 275.
C₃H₇BrHg	Propyl-quecksilber-bromid (K. H. Slotta u. K. R. Jacobi) 120, 275.
C₃H₇JHg	n-Propyl-quecksilber-jodid (K. H. Slotta u. K. R. Jacobi) 120, 276.
C₃H₇OHg	n-Propyl-quecksilber-hydroxyd (K. H. Slotta u. K. R. Jacobi) 120, 285.

— 8 IV —

$C_3H_7O_2NHg$ n-Propyl-quecksilber-nitret (K. H. Slotta u. K. R. Jacobi)
120, 297.

 C_4 -Gruppe

C_4H_9NHg n-Propyl-quecksilber-cyanid (K. H. Slotta u. K. R. Jacobi)
120, 294.
 $C_4H_9O_2Hg$ Äthyl-quecksilber-acetat (K. H. Slotta u. K. R. Jacobi)
120, 296.
 C_4H_9ClHg n-Butyl-quecksilber-chlorid (K. H. Slotta u. K. R. Jacobi)
120, 276.
 C_4H_9BrHg n-Butyl-quecksilber-bromid (K. H. Slotta u. K. R. Jacobi)
120, 276.
 C_4H_9JHg n-Butyl-quecksilber-jodid (K. H. Slotta u. K. R. Jacobi)
120, 277.
 C_4H_9OHg n-Butyl-quecksilber-hydroxyd (K. H. Slotta u. K. R. Jacobi)
120, 286.

— 4 IV —

$C_4H_9O_2NHg$ n-Butyl-quecksilber-nitrat (K. H. Slotta u. K. R. Jacobi)
120, 297.
 $C_4H_9O_4SHg_2$ Äthyl-quecksilber-sulfat (K. H. Slotta u. K. R. Jacobi) 120,
298.

 C_5 -Gruppe

$C_5H_7N_2Br$ 2 Brom-1,4-dimethylimidazol (W. Langenbeck) 119, 78.
 C_5H_7NHg n-Butyl-quecksilbercyanid (K. H. Slotta u. K. R. Jacobi)
120, 294.
 $C_5H_{11}O_2Hg$ n-Propyl-quecksilber-acetat (K. H. Slotta u. K. R. Jacobi)
120, 296.
 $C_5H_{11}ClHg$ n-Amyl-quecksilberchlorid (K. H. Slotta u. K. R. Jacobi)
120, 278.
 $C_5H_{11}BrHg$ n-Amyl-quecksilberbromid (K. H. Slotta u. K. R. Jacobi)
120, 277.
 $C_5H_{11}JHg$ n-Amyl-quecksilberjodid (K. H. Slotta u. K. R. Jacobi)
120, 278.
 $C_5H_{11}OHg$ n-Amyl-quecksilberhydroxyd (K. H. Slotta u. K. R. Jacobi)
120, 286.

— 5 IV —

$C_5H_{11}O_2NHg$ n-Amyl-quecksilber-nitrat (K. H. Slotta u. K. R. Jacobi)
120, 298.

 C_6 -Gruppe

C_6H_5ClHg Phenyl-quecksilber-chlorid (K. H. Slotta u. K. R. Jacobi)
120, 288.
 C_6H_5BrHg Phenyl-quecksilber-bromid (K. H. Slotta u. K. R. Jacobi)
120, 287.
 C_6H_5JHg Phenyl-quecksilber-jodid (K. H. Slotta u. K. R. Jacobi)
120, 288.
 C_6H_5OHg Phenyl-quecksilber-hydroxyd (K. H. Slotta u. K. R. Jacobi)
120, 288.
 $C_6H_{11}NHg$ n-Amyl-quecksilber-cyanid (K. H. Slotta u. K. R. Jacobi)
120, 295.

- $C_6H_{13}O_2Hg$ n-Butyl-quecksilber-acetat (K. H. Slotta u. K. R. Jacobi) 120, 296.
 $C_6H_{13}ClHg$ n-Hexyl-quecksilber-chlorid (K. H. Slotta u. K. R. Jacobi) 120, 279.
 $C_6H_{13}BrHg$ n-Hexyl-quecksilber-bromid (K. H. Slotta u. K. R. Jacobi) 120, 278.
 $C_6H_{13}JHg$ n-Hexyl-quecksilber-jodid (K. H. Slotta u. K. R. Jacobi) 120, 279.
 $C_6H_{13}OHg$ n-Hexyl-quecksilber-hydroxyd (K. H. Slotta u. K. R. Jacobi) 120, 286.

— 6 IV —

- $C_6H_{13}O_2NHg$ n-Hexyl-quecksilber-nitrat (K. H. Slotta u. K. R. Jacobi) 120, 298.
 $C_6H_{13}O_2SHg$ n-Propyl-quecksilber-sulfat (K. H. Slotta u. K. R. Jacobi) 120, 299.

 C_7 -Gruppe

- $C_7H_6O_4$ [o]-Protocatechusäure (F. Mauthner) 119, 76.

— 7 III —

- $C_7H_{13}NH_2$ n-Heptyl-quecksilber-cyanid (K. H. Slotta u. K. R. Jacobi) 120, 295.
 $C_7H_{15}O_2Hg$ n-Amyl-quecksilber-acetat (K. H. Slotta u. K. R. Jacobi) 120, 296.
 $C_7H_{15}ClHg$ n-Heptyl-quecksilber-chlorid (K. H. Slotta u. K. R. Jacobi) 120, 280.
 $C_7H_{15}BrHg$ n-Heptyl-quecksilber-bromid (K. H. Slotta u. K. R. Jacobi) 120, 279.
 $C_7H_{15}JHg$ n-Heptyl-quecksilber-jodid (K. H. Slotta u. K. R. Jacobi) 120, 280.
 $C_7H_{15}OHg$ n-Heptyl-quecksilber-hydroxyd (K. H. Slotta u. K. R. Jacobi) 120, 287.

— 7 IV —

- C_7H_5OClBr 3-Brom-4-chloranisol (K. Brand u. H. Pabst) 120, 207.
 $C_7H_5ON_2Cl$ 4-Chlor-2-aminobenzoesäurehydrazid (G. Heller u. L. Hessel) 120, 68.
 $C_7H_{15}O_2NHg$ n-Heptyl-quecksilber-nitrat (K. H. Slotta u. K. R. Jacobi) 120, 298.

 C_8 -Gruppe

- $C_8H_8N_2$ Einw.-Produkt von m-Phenylendiazid auf Acetylen-bis-magnesiumbromid (H. Kleinfeller) 119, 78.
 $C_8H_8N_4$ 1-Phenyl-1,3,4-triazol (G. Heller) 120, 63.
 $C_8H_8O_2$ Acetobrenzcatechin (F. Mauthner) 119, 76.
 $C_8H_8O_4$ 8,5-Dioxy-4-monomethyl-benzaldehyd (F. Mauthner) 119, 309.
 $C_8H_8N_4$ Verbindung vom Schmp. 107° (2-Phenyl-1,2-dihydro-1,2,3,4-tetrazin?) (H. Kleinfeller) 119, 70.
 $C_8H_{10}O_2$ Verbindung vom Schmp. 172° (H. Kleinfeller) 119, 70.
 $C_8H_{10}O_2$ Oxäthyl-2-cyclohexanol-1 (A. Kötz u. G. Busch) 119, 86.

— 8 III —

- $C_8H_7O_2Cl$ 2-Methoxy-5-chlorbenzoesäure (K. Brand u. H. Pabst) 120, 206.

- $C_8H_8O_2N_2$ m-Nitrophenacyl-hydrazin (M. Busch u. W. Foerst) 119, 802.
 $C_8H_{10}ON_2$ Phenacylhydrazin (M. Busch u. W. Foerst) 119, 291.
 $C_8H_{11}ON$ 1,8-Dimethyl-4-oxy-8-aminobenzol (J. Meisenheimer, R. Hanssen u. A. Wächterowitz) 119, 388.
 $C_8H_{11}NHg$ n-Heptyl-quecksilber-cyanid (K. H. Slotta u. K. R. Jacobi) 120, 295.
 $C_8H_{11}O_2Hg$ n-Heptyl-quecksilber-acetat (K. H. Slotta u. K. R. Jacobi) 120, 296.

— 8 IV —

- C_8H_8ONCl 2-Cyan-4-chloranisol (K. Brand u. H. Pabst) 120, 207.
 $C_8H_8ON_2Br$ p-Bromphenacylhydrazin (M. Busch u. W. Foerst) 119, 298.
 $C_8H_{11}O_2SHg$ n-Butyl-quecksilbersulfat (K. H. Slotta u. K. R. Jacobi) 120, 299.

 C_9 -Gruppe

- $C_9H_9N_3$ 2-Phenyl-5-methyl-1,3,4-triazol (G. Heller) 120, 62.
 $C_9H_{10}O_2$ 3-Oxy-4,6-dimethyl-benzoesäure (J. Meisenheimer, R. Hanssen u. A. Wächterowitz) 119, 380.
 $C_9H_{11}O_2$ p-Oxocamphenilol (J. Bredt u. P. Pinten) 119, 91.
 $C_9H_{11}O_2$ Oxocamphenilolensäure (J. Bredt u. P. Pinten) 119, 95.

— 9 III —

- $C_9H_8N_2Cl_2$ Dichloracetylbenzhydrazidchlorid (G. Heller) 120, 68.
 $C_9H_8O_2Cl$ 2-Methoxy-5-chlorbenzoesäuremethylester (K. Brand u. H. Pabst) 120, 209.
 $C_9H_{11}O_2Hg$ n-Heptyl-quecksilber-acetat (K. H. Slotta u. K. R. Jacobi) 120, 296.

— 9 IV —

- $C_9H_8O_2NCl$ 4-Chlor-2-acetantranil (G. Heller u. L. Hessel) 120, 71.
 $C_9H_8O_2N_2Cl$ 4-Chlorphenyl-2-glycin-nitril-1-carbonsäure (G. Heller u. L. Hessel) 120, 72.
 $C_9H_8ON_2Cl$ 7-Chlor-2-methyl-8-amino-4-chinazolon (G. Heller u. L. Hessel) 120, 72.
 $C_9H_8O_2NCl$ 4-Chlor-2-acetantranilsäure (G. Heller u. L. Hessel) 120, 71.
 $C_9H_8O_2NCl$ 4-Chlorphenyl-2-glycin-1-carbonsäure (G. Heller u. L. Hessel) 120, 73.
 $C_9H_{10}O_2NCl$ 4-Chlor-2-aminobenzoessäureäthylester (G. Heller u. L. Hessel) 120, 68.

 C_{10} -Gruppe

- $C_{10}H_8O_2$ Methylendioxyphenylpropargylaldehyd (H. Lohaus) 119, 248.
 $C_{10}H_{11}N_3$ 1-Phenyl-2,5-dimethyl-1,2,4-triazol (G. Heller) 120, 62.
 $C_{10}H_{11}O_2$ Piperonylpropan (H. Lohaus) 119, 259.
 $C_{10}H_{11}O_2$ Piperonylpropylalkohol (H. Lohaus) 119, 259.
 $C_{10}H_{11}O_2$ Oxofencholensäure (J. Bredt u. P. Pinten) 119, 98.
 $C_{10}H_{11}O_2$ Oxo-campholensäure (J. Bredt u. P. Pinten) 119, 104.
 $C_{10}H_{11}N_2$ Bis-(äthyltriazeno-1,3)-benzol (H. Kleinfeller) 119, 65.
 $C_{10}H_{11}Cl$ Chlormenthen (A. Kötze u. G. Busch) 119, 23, 24; 39.
 $C_{10}H_{11}O$ Menthenoxyd (A. Kötze u. G. Busch) 119, 87.

— 10 III —

- $C_{10}H_7ClHg$ α -Naphthyl-quecksilber-chlorid (K. H. Slotta u. K. R. Jacobi) 120, 289.
 $C_{10}H_7BrHg$ α -Naphthyl-quecksilber-bromid (K. H. Slotta u. K. R. Jacobi) 120, 289.

- $C_{10}H_7JHg$ α -Naphthyl-quecksilberjodid (K. H. Slotta u. K. R. Jacobi) 120, 290.
 $C_{10}H_7OHg$ α -Naphthyl-quecksilber-hydroxyd (K. H. Slotta u. K. R. Jacobi) 120, 289.
 $C_{10}H_9O_2N_3$ 1-(Carboxyphenyl)-2-phenyl-5-methyl-8,4-triazol, Oxydationsprodukt (G. Heller) 120, 59.
 $C_{10}H_{11}O_2Br$ p-Oxo-campher, Dibromid (J. Bredt u. P. Pinten) 119, 103.
 $C_{10}H_{13}O_2Br$ Oxobromfenchon (J. Bredt u. P. Pinten) 119, 97.
 $C_{10}H_{15}O_2Br$ p-Oxocampher, Monobromid (J. Bredt u. P. Pinten) 119, 103.
 $C_{10}H_{15}O_2Cl$ Brom-oxo-fencholensäure (J. Bredt u. P. Pinten) 119, 99.
 $C_{10}H_{15}O_2N_3$ p-Oxo-bornylechlorid (J. Bredt u. P. Pinten) 119, 107.
 $C_{10}H_{15}O_2N_3$ p-Oxo-camphenillon, Monosemicarbazon (J. Bredt u. P. Pinten) 119, 93.
 $C_{10}H_{15}O_2N$ Oxo-fencholensäure, Oxim (J. Bredt u. P. Pinten) 119, 98.
 $C_{10}H_{15}O_2N_3$ Oxocamphenillolensäure, Semicarbazon (J. Bredt u. P. Pinten) 119, 95.
 $C_{10}H_{17}ON_3$ Nopinon, Semicarbazon (B. N. Rutowski u. J. W. Winogradowa) 120, 45.
 $C_{10}H_{19}OCl$ Menthenchlorhydrin (Chlormenthol) (A. Köts u. G. Busch) 119, 22.

— 10 IV —

- $C_{10}H_{17}OClBr$ Brom-oxo-bornylechlorid (J. Bredt u. P. Pinten) 119, 107.
 $C_{10}H_{19}O_2SHg$ n-Amyl-quecksilber-sulfat (K. H. Slotta u. K. R. Jacobi) 120, 299.

 C_{11} -Gruppe

- $C_{11}H_{16}O_2$ cis-cis-Cinnamyliden-essigsäure(?) (H. Lohaus) 119, 260.
 $C_{11}H_{16}O_4$ Diacetresorcin, Monomethyläther (F. Mauthner) 119, 813.
 $C_{11}H_{16}N_3$ 1-p-Xylyl-4-methyl-1,2,3-triazol (A. Bertho u. F. Hölder) 119, 184.

— 11 III —

- $C_{11}H_{15}O_2N_3$ Diacetylbenzhydrazid (G. Heller) 120, 59.
 $C_{11}H_{17}O_2N_3$ Oxo-fencholensäure, Semicarbazon (J. Bredt u. P. Pinten) 119, 99.
 Oxo-campholensäure, Semicarbazon (J. Bredt u. P. Pinten) 119, 104.

— 11 IV —

- $C_{11}H_{15}O_2N_3Cl$ 4-Chlor-2-amino-benzoesäurediacetylhydrazid (G. Heller u. L. Hessel) 120, 69.

 C_{12} -Gruppe

- $C_{12}H_{16}O_4$ Isopiperinsäure (H. Lohaus) 119, 256.
 $C_{12}H_{18}O_6$ 3,5-Dicarbomethoxy-4-mono-methylgallussäure (F. Mauthner) 119, 808.
 $C_{12}H_{18}O_4$ Diacetresorcin, Dimethyläther (F. Mauthner) 119, 813, 814.
 $C_{12}H_{18}O_2$ p-Oxo-bornyl-acetat (J. Bredt u. P. Pinten) 119, 105.

— 12 III —

- $C_{12}H_8O_4N_6$ Pentanitro-dioxyphenyl-phentriazol, Triazolpikrinsäure (K. Elbs u. O. H. Schaaf) 120, 18.
 $C_{12}H_8O_2N_7$ 1-p-Xylyl-1,2,3-triazol-4-carbonazid-5-isocyanat (A. Bertho u. F. Hölder) 119, 197.

- $C_{11}H_9O_2N_3$ 1-p-Xylyl-1,2,3-triazol-4-carbondiasid-5-isocyanat (A. Bertho u. F. Hölder) 119, 197.
 $C_{11}H_{11}O_4N_4$ 1-p-Xylyl-1,2,3-triazol-4,5-dicarbonensäure, sekundäres Hydrazid (A. Bertho u. F. Hölder) 119, 196.
 $C_{11}H_{11}O_4N_3$ 1-p-Xylyl-1,2,3-triazol-4,5-dicarbonensäure (A. Bertho u. F. Hölder) 119, 195.
 $C_{11}H_{11}O_2Cl$ 3,5-Dimethoxy-4-monomethylgallussäurechlorid (F. Maunthner) 119, 308.
 $C_{11}H_{11}O_3N_2$ Diacetyl-phenacylhydrazin (M. Busch u. W. Foersl) 119, 294.
 $C_{11}H_{11}O_2N_7$ 1-p-Xylyl-1,2,3-triazol-4,5-dicarbonensäuredihydrazid (A. Bertho u. F. Hölder) 119, 195.
 $C_{11}H_{10}O_4N_2$ Diacetresorcin, Dimethyläther, Dioxim (F. Maunthner) 119, 314.
 $C_{11}H_{11}O_2Br$ Oxo-brom-bornyl-acetat (J. Bredt u. P. Pinten) 119, 106.
 $C_{11}H_{11}O_2Cl$ Chlormentholacetat (A. Kötz u. G. Busch) 119, 23, 24.

— 12 IV —

- $C_{11}H_{20}O_2SHg$, n-Hexyl-quecksilbersulfat (K. H. Slotta u. K. R. Jacobi) 120, 299.

 C_{12} -Gruppe

- $C_{12}H_8O_2$ Piperonylpropargyldenmalonsäure (H. Lohaus) 119, 250.
 $C_{12}H_{10}O_2$? Säure (H. Lohaus) 119, 267.
 $C_{12}H_{10}J_2$ sp-Dijoddiphenylmethan (A. M. Nastukoff u. V. W. Scheljagin) 119, 304.
 $C_{12}H_{11}O_2$ γ , δ -Dihydropiperonylenmalonsäure (H. Lohaus) 119, 265.
 $C_{12}H_{11}N_3$ 1-p-Xylyl-4-f-propyl-1,2,3-triazol (A. Bertho u. F. Hölder) 119, 185.

— 13 III —

- $C_{12}H_8OJ_2$ sp-Dijodbenzophenon (A. M. Nastukoff u. V. W. Scheljagin) 119, 305.

— 13 IV —

- $C_{12}H_7ONCl$ 3-(2,4-Dichlorphenyl)-indoxazen (J. Meisenheimer, R. Hanssen u. A. Wächterowitz) 119, 354.
 $C_{12}H_7OCl_2Br$ 2-Brom-2',4'-dichlorbenzophenon (J. Meisenheimer, R. Hanssen u. A. Wächterowitz) 119, 352.
 $C_{12}H_7O_2ClBr$ Brom-chlor-oxy-benzophenon (J. Meisenheimer, R. Hanssen u. A. Wächterowitz) 119, 354.
 $C_{12}H_7ONJ_2$ sp-Dijodbenzophenonoxim (A. M. Nastukoff u. V. W. Scheljagin) 119, 305.

— 13 V —

- $C_{12}H_7ONClBr$ (Bromphenyl)-chlorindoxazen (J. Meisenheimer, R. Hanssen u. A. Wächterowitz) 119, 355.

 C_{14} -Gruppe

- $C_{14}H_{10}O_2$ 2-Methyl-xanthon (J. Meisenheimer, R. Hanssen u. A. Wächterowitz) 119, 360.
 $C_{14}H_{10}O_4$ Oxalsäure, Diphenylester (J. Mikšić u. Z. Pinterović) 119, 233.
 $C_{14}H_{11}N_6$ Bis-(phenyl-triazeno)-acetylen (H. Kleinfeller) 119, 68.
 Verbindung vom Schmp. 156° (H. Kleinfeller) 119, 69.

$C_{11}H_{10}O$ Methylendioxyphenyl-propargylaldehyddiäthylacetal (H. Lo-
haus) 119, 246.

— 14 III —

$C_{11}H_8O_4N_2$ 2,4,6,2',4',6'-Hexanitro-5,5'-dimethoxyazobenzol (K. Elbs
u. O. H. Schaaf) 120, 12.
 $C_{11}H_8O_4N$ 2-Methyl-7-nitro-xanthon (J. Meisenheimer, R. Hanssen
u. A. Wächterowitz) 119, 357.
 $C_{11}H_{10}O_4N_2$ Indoxasen- oder Xanthonderivat (J. Meisenheimer, R.
Hanssen u. A. Wächterowitz) 119, 358.
 $C_{11}H_{10}N_2Br_2$ Bis-(4-bromphenyl-triazeno)-acetylen (H. Kleinfeller)
119, 71.
 $C_{11}H_{11}O_3Br$ 2-Brom-2'-oxy-5'-methyl-benzophenon (J. Meisenheimer,
R. Hanssen u. A. Wächterowitz) 119, 359.
 $C_{11}H_{11}N_2Br_2$ Verb. $C_{11}H_{10}N_2Br_2$ bromiert (H. Kleinfeller) 119, 72.
 $C_{11}H_{10}O_2N_2$ Dibenzhydrazid (G. Heller) 120, 60.
 $C_{11}H_{10}O_2N$ 3,5-Dioxy-4-monomethyl-benzaldehyd, p-Nitrophenylhydra-
zin (F. Maunthner) 119, 310.
 $C_{11}H_{11}O_2N_2$ m-Dimethoxyazobenzol (m-Azoanisol) (K. Elbs u. O. H.
Schaaf) 120, 8.
 $C_{11}H_{10}O_4N_2$ 1-p-Xylyl-1,2,3-triazol-4,5-dicarbonsäuredimethylester (A.
Bertho u. F. Hölder) 119, 194.
 $C_{11}H_{10}ON$ α -n-Amyl- β phenyl-acrolein, Oxim (B. N. Rutowski u. A.
J. Korolew) 119, 273.

— 14 IV —

$C_{11}H_8O_2NCl$ 4-Chlor-2,1-benzoyl-anthranil (G. Heller u. L. Hessel) 120,
70.
 $C_{11}H_{10}ON_2Cl$ Phenyl-1-o-chlorphenyl-3-oxy-5-triazol-1,2,4 (R. Stollé) 119,
278.
7-Chlor-2-phenyl-3-amino-4-chinazolon (G. Heller u. L.
Hessel) 120, 71.
 $C_{11}H_{10}O_2NCl$ 4-Chlor-2-benzoylaminobenzoesäure (G. Heller u. L. Hes-
sel) 120, 70.
 $C_{11}H_{10}O_4NBr$ 2-Brom-5-nitro-2'-oxy-5'-methyl-benzophenon (J. Meisen-
heimer, R. Hanssen u. A. Wächterowitz) 119, 356.
 $C_{11}H_{11}ON_2Br_2$ Bis-(4-bromphenyl-triazeno)-acetylen, Bromierungsprodukte
(H. Kleinfeller) 119, 71.
Verbindung vom Schmp. 198° (A. Kleinfeller) 119, 72.
Endbromierungsprodukt d. Verb. $C_{11}H_{10}N_2Br_2$ vom Schmelz-
punkt 198° (H. Kleinfeller) 119, 73.
 $C_{11}H_{11}O_4N_2Br$ 2-Brom-5-nitro-2'-oxy-5'-methyl-benzophenonoxim (J. Mei-
senheimer, R. Hanssen u. A. Wächterowitz) 119, 357.
 $C_{11}H_{11}ON_2Cl$ o-Chlorbenzal-1-phenyl-2-semicarbasid (R. Stollé) 119, 277.
 $C_{11}H_{10}O_2NBr$ 2-Brom-2'-oxy-5'-methyl-benzophenonoxim (J. Meisen-
heimer, R. Hanssen u. A. Wächterowitz) 119, 361.
 $C_{11}H_{10}O_2N_2Cl$ 6-Chlor-3-phenyl-3-hydrazino-2,4-dihydrobenz-oxazon (G.
Heller u. L. Hessel) 120, 71.
 $C_{11}H_{11}O_2N_2Cl_2$ Di-(4-chlor-2-amino-benzoesäure)-hydrazid (G. Heller u.
L. Hessel) 120, 69.
 $C_{11}H_{10}O_4SHg$ n-Heptyl-quecksilbersulfat (K. H. Slotta u. K. R. Jacobi)
120, 299.

 C_{10} -Gruppe

$C_{10}H_{10}$ Amyrol, Dehydrierungsprodukt (E. Deussen) 120, 125.
 $C_{10}H_{12}$ d-Cadinen, Hydrierungsprodukt (E. Deussen) 120, 122.

$C_{15}H_{13}N_3$	1,5-Di-phenyl-2-methyl-1,3,4-triazol (G. Heller) 120, 60.
$C_{15}H_{11}O_2$	8(4)-Oxy-4,6(2,5)-dimethyl-benzophenon (J. Meisenheimer, R. Hanssen u. A. Wächterowitz) 119, 826.
$C_{15}H_{11}Cl_2$	α -Chlor- α -phenyl- γ -(α -chlorphenyl)-propan (P. Pfeiffer, E. Kalckbrenner, W. Kunze u. K. Levin) 119, 122.
$C_{15}H_{15}O$	Hydrochalkol (P. Pfeiffer, E. Kalckbrenner, W. Kunze u. K. Levin) 119, 115.
$C_{15}H_{15}Cl$	1-Cadinendihydrochlorid (E. Deussen) 120, 126.

— 16 III —

$C_{15}H_{11}OCl$	2-Chlorchalkon (P. Pfeiffer, E. Kalckbrenner, W. Kunze u. K. Levin) 119, 119.
$C_{15}H_{11}NS$	2-Phenyl-4-mercapto-chinolin (H. John) 119, 50.
$C_{15}H_{11}OCl$	2-Chlorhydrochalkon (P. Pfeiffer, E. Kalckbrenner, W. Kunze u. K. Levin) 119, 120.
$C_{15}H_{13}O_2N$	3-(2-Methoxy-5-methylphenyl)-indoxazin (J. Meisenheimer, R. Hanssen u. A. Wächterowitz) 119, 867.
$C_{15}H_{13}O_2Br$	2-Brom-2'-methoxy-5'-methylbenzophenon (J. Meisenheimer, R. Hanssen u. A. Wächterowitz) 119, 862.
$C_{15}H_{13}O_2N_2$	o -(m)-Nitrobenzal-phenacylhydrazon (M. Busch u. W. Foerst) 119, 295.
$C_{15}H_{14}O_2N_2$	o -Oxybenzal-phenacylhydrazon (M. Busch u. W. Foerst) 119, 296.
$C_{15}H_{15}O_2N$	3(2)-Oxy-4,6(2,5)-dimethyl-benzophenonoxim (J. Meisenheimer, R. Hanssen u. A. Wächterowitz) 119, 885, 889.
	3-Oxy-4,6-dimethyl-benzanilid (J. Meisenheimer, R. Hanssen u. A. Wächterowitz) 119, 886/87.
$C_{15}H_{17}ON_2$	α - n -Amyl- β -phenyl-acrolein, Semicarbazon (B. N. Rutowski u. A. J. Korolew) 119, 274.

— 15 IV —

$C_{15}H_{11}O_2NS$	2-Phenyl-chinolin-4-sulfosäure (H. John) 119, 54.
$C_{15}H_{11}O_2N_2Br$	m -Nitrobenzal- p -brom phenacylhydrazon (M. Busch u. W. Foerst) 119, 299.
$C_{15}H_{11}O_2N_2Br$	o -Oxybenzal- p -brom phenacylhydrazon (M. Busch u. W. Foerst) 119, 299.
$C_{15}H_{11}ONCl$	2-Chlorhydrochalkon, Oxim (P. Pfeiffer, E. Kalckbrenner, W. Kunze u. K. Levin) 119, 120.
$C_{15}H_{11}O_2NBr$	2-Brom-2'-methoxy-5'-methyl-benzophenonoxim (J. Meisenheimer, R. Hanssen u. A. Wächterowitz) 119, 865.
	2-Methoxy-5-methylanilin, o -Brom-benzoylderivat (J. Meisenheimer, R. Hanssen u. A. Wächterowitz) 119, 865.

— 15 V —

$C_{15}H_{11}ON_2ClBr$	p -Chlorbenzal- p -brom-phenacylhydrazon (M. Busch u. W. Foerst) 119, 300.

 C_{16} -Gruppe

$C_{16}H_{13}N_3$	Diphenylbernsteinsäurenitril (G. Heller) 120, 196.
$C_{16}H_{14}O_2$	3,4-Methylenedioxy-hydrochalkon (P. Pfeiffer, E. Kalckbrenner, W. Kunze u. K. Levin) 119, 118.
$C_{16}H_{14}O_2$	Oxalsäure-Dikresylester (J. Mikšić u. Z. Pinterović) 119, 233, 234.
$C_{16}H_{14}N_2$	Acetobenzylecyanid, Anil (G. Heller) 120, 196.

- $C_{16}H_{16}N_2$ 1-p-Xylyl-4-phenyl-1,2,3-triazol (A. Bertho u. F. Hölder) 119, 186.
 1-p-(o)-Tolyl-2-(5)-methyl-5-(2)-phenyl-1,3,4-triazol (G. Heller) 120, 61.
 $C_{16}H_{16}O_2$ Acetobenzoyloyanid, Phenylhydrazon (G. Heller) 120, 197.
 8-Methoxy-4,6-dimethyl benzophenon (J. Meisenheimer, R. Hanssen u. A. Wächterowitz) 119, 325.

— 16 III —

- $C_{16}H_{15}ON_2$ Umwandlungsprodukt des Phenacylhydrazins in alkoholischer Lösung (M. Busch u. W. Foerst) 119, 293.
 $C_{16}H_{15}O_4N_2$ 2,4,6,2',4',6'-Hexanitro-5,5'-diäthoxyazobenzol (K. Elbs u. O. H. Schaaf) 120, 14.
 $C_{16}H_{15}O_2N_2$ 1-(o-Carboxyphenyl)-2-phenyl-5-methyl-3,4-triazol (G. Heller) 120, 55.
 $C_{16}H_{15}O_2Cl$ 2-Chlor-4'-methoxychalkon (P. Pfeiffer, E. Kalckbrenner, W. Kunze u. K. Levin) 119, 123.
 $C_{16}H_{15}O_2Br$ 2-Brom-4'-methoxychalkon (P. Pfeiffer, E. Kalckbrenner, W. Kunze u. K. Levin) 119, 124.
 $C_{16}H_{15}NS$ 2-Phenyl-4-chinoly-methyl-sulfid (H. John) 119, 51.
 $C_{16}H_{15}O_2Cl$ 2-Chlor-4'-methoxyhydrochalkon (P. Pfeiffer, E. Kalckbrenner, W. Kunze u. K. Levin) 119, 123.
 $C_{16}H_{15}O_2Br$ 2-Brom-4'-methoxyhydrochalkon (P. Pfeiffer, E. Kalckbrenner, W. Kunze u. K. Levin) 119, 124.
 $C_{16}H_{15}O_2N$ α/β -8-Methoxy-4,6-dimethylbenzophenonoxim (J. Meisenheimer, R. Hanssen u. A. Wächterowitz) 119, 327.
 8-Methoxy-4,6-dimethylbenzanilid (J. Meisenheimer, R. Hanssen u. A. Wächterowitz) 119, 329.
 N-Benzoyl-8-methoxy-4,6-dimethyl-anilin (J. Meisenheimer, R. Hanssen u. A. Wächterowitz) 119, 330.
 Benzoylderivat des 2-Methoxy-8,5-dimethylanilin (J. Meisenheimer, R. Hanssen u. A. Wächterowitz) 119, 331.
 $C_{16}H_{15}O_2N_2$ m-Diäthoxyazobenzol (m-Azophenetol) (K. Elbs u. O. H. Schaaf) 120, 10.
 $C_{16}H_{33}ClHg$ n-Cetyl-quecksilber-chlorid (K. H. Slotta u. K. R. Jacobi) 120, 281.
 $C_{16}H_{33}BrHg$ n-Cetyl-quecksilber-bromid (K. H. Slotta u. K. R. Jacobi) 120, 281.
 $C_{16}H_{33}JHg$ n-Cetyl-quecksilber-jodid (K. H. Slotta u. K. R. Jacobi) 120, 281.
 $C_{16}H_{33}OHg$ n-Cetyl-quecksilber-hydroxyd (K. H. Slotta u. K. R. Jacobi) 120, 287.

— 16 IV —

- $C_{16}H_9O_2N_2Cl_2$ Dichlorindigo (G. Heller u. L. Hessel) 120, 78.
 $C_{16}H_{10}ON_2Br_2$ Dibrom-diphenyl-oxodihydropyrazin (M. Busch u. W. Foerst) 119, 297.
 $C_{16}H_{15}O_2NCl$ 2-Chlor-4'-methoxy-hydrochalkon, Oxim (P. Pfeiffer, E. Kalckbrenner, W. Kunze u. K. Levin) 119, 123.
 $C_{16}H_{15}O_2NBr$ 2-Brom-4'-methoxy-hydrochalkon, Oxim (P. Pfeiffer, E. Kalckbrenner, W. Kunze u. K. Levin) 119, 124.

 C_{17} -Gruppe

- $C_{17}H_{16}O_2$ β -Phenyl- γ -benzoyl-buttersäure (M. Henze) 119, 170.
 $C_{17}H_{16}O_2$ 3-Äthoxy-4,6-dimethyl-benzophenon (J. Meisenheimer, R. Hanssen u. A. Wächterowitz) 119, 332.

- $C_{17}H_{18}O_2$ 3,4-Dimethoxy-hydrochalkon (P. Pfeiffer, E. Kalckbrenner, W. Kunze u. K. Levin) 119, 116.
 3,4-Methylendioxy-hydrochalkon nach Einw. von Methylmagnesiumjodid (P. Pfeiffer, E. Kalckbrenner, W. Kunze u. K. Levin) 119, 118.

— 17 III —

- $C_{17}H_{18}O_2N$ 2-Phenyl-4-acetyloxy-chinolin (H. John) 119, 48.
 $C_{17}H_{18}O_2N$ 2-Benzoyl-2-phenyl-1-cyanpropionsäure (F. Bachér) 120, 885.
 $C_{17}H_{18}O_2Cl$ Chlorbenzal-7-methoxy-chromanon (P. Pfeiffer, E. Kalckbrenner, W. Kunze u. K. Levin) 119, 127.
 $C_{17}H_{18}O_2Br$ o-Brombenzal-7-methoxychromanon (P. Pfeiffer, E. Kalckbrenner, W. Kunze u. K. Levin) 119, 128.
 $C_{17}H_{18}ON$ 2-Phenyl-4-äthoxy-chinolin (H. John) 119, 44.
 $C_{17}H_{18}O_2N_2$ 1-(o-Carboxyphenyl)-2-phenyl-5-methyl-3,4-triazol, Methyl-ester (G. Heller) 120, 55.
 $C_{17}H_{18}NS$ 2-Phenyl-4-chinoly-äthyl-sulfid (H. John) 119, 52.
 $C_{17}H_{17}O_2N$ N-Benzoyl-8-acetoxy-4,6-dimethyl-anilin (J. Meisenheimer, R. Hanssen u. A. Wächterowitz) 119, 886.
 $C_{17}H_{18}O_2N$ α-8-Äthoxy-4,6-dimethyl-benzophenonoxim (J. Meisenheimer, R. Hanssen u. A. Wächterowitz) 119, 832.
 $C_{17}H_{18}O_2N$ 3,4-Dimethoxy-hydrochalkon, Oxim (P. Pfeiffer, E. Kalckbrenner, W. Kunze u. K. Levin) 119, 116.

 C_{18} -Gruppe

- $C_{18}H_{18}O_2$ Furoi-naphthochromanon (P. Pfeiffer, E. Kalckbrenner, W. Kunze u. K. Levin) 119, 180.
 $C_{18}H_{18}O_2$ 3-Keto-2,5-diphenyl-cyclopentamethylen-1-carbonsäure (M. Henze) 119, 168.
 $C_{18}H_{18}N_2$ Bis-(phenyltriazeno-1,8)-benzol (H. Kleinfeller) 119, 66.
 $C_{18}H_{18}O_2$ 2,5-Diphenyl-cyclopentamethylen-1-carbonsäure (M. Henze) 119, 168.
 $C_{18}H_{18}O_2$ 3,4,4'-Trimethoxyhydrochalkon (P. Pfeiffer, E. Kalckbrenner, W. Kunze u. K. Levin) 119, 119.
 $C_{18}H_{18}O_2$ p-Menthol-8, saur. Phthalester (A. Kötze u. G. Busch) 119, 27.

— 18 III —

- $C_{18}H_{18}O_2N$ Desyliden-methylester (F. Bachér) 120, 333.
 $C_{18}H_{18}O_2N$ 2-Benzoyl-2-phenyl-1-cyanpropionsäure-methylester (F. Bachér) 120, 884.
 $C_{18}H_{18}O_2N_2$ 2-Phenyl-3-diacetyl-amino-4-chinazolon (G. Heller) 120, 55.
 $C_{18}H_{17}O_2N$ 3-Keto-2,5-diphenyl-cyclopentamethylen-1-carbonsäure, Oxim (M. Henze) 119, 168.
 $C_{18}H_{18}O_2N_2$ β-Phenyl-γ-benzoyl-buttersäure, Semicarbazon (M. Henze) 119, 170.
 $C_{18}H_{20}O_2N_2$ 1-p-Xylyl-1,2,3-triazol-4,5-dicarbonsäuredihydrazid, Diacetylverb. (A. Bertho u. F. Hölder) 119, 195.

— 18 IV —

- $C_{18}H_{18}NCIS$ 2-Phenyl-4-chinoly-allyl-sulfid, saures Salz (H. John) 119, 58.

C₁₉-Gruppe

- C₁₉H₁₆N₃** 2,4-Diphenyl-1,3,4-tricyan-n-butan (M. Henze) 119, 166.
 ? Verbindung (M. Henze) 119, 170.
C₁₉H₁₆O₂ Dihydro-benzal-2-aceto-1-naphthol (P. Pfeiffer, E. Kalckbrenner, W. Kunze u. K. Levin) 119, 125.
C₁₉H₁₈O₆ β,δ -Diphenyl- γ -carboxy-adipinsäure (M. Henze) 119, 166; isomere ~ 167.

— 19 III —

- C₁₉H₁₆O₂N** Desyliden-cyanessigester (F. Bachér) 120, 882.

C₂₀-Gruppe

- C₂₀H₁₄O₂** Benzalnaptho-chromanon (P. Pfeiffer, E. Kalckbrenner, W. Kunze u. K. Levin) 119, 129.
C₂₀H₁₆O₄ Dihydro-piperonal-2-aceto-1-naphthol (P. Pfeiffer, E. Kalckbrenner, W. Kunze u. K. Levin) 119, 126.
C₂₀H₁₆O₆ β -Resemin (J. Mikšić) 119, 222.
C₂₀H₁₆O₇ Resperin (J. Mikšić) 119, 228.

— 20 III —

- C₂₀H₁₆O₂N₃** β,δ -Diphenyl- α,γ,δ -tricyan-valeriansäure (M. Henze) 119, 162.
C₂₀H₁₆O₂N₃ Diacetdiphenylbernsteinsäuredinitril (G. Heller) 120, 195.
C₂₀H₁₇OCl 2-Methoxy-5-chlor-triphenylmethan (K. Brand u. H. Pabst) 120, 211.
C₂₀H₁₇O₂Cl 2-Methoxy-5-chlor-triphenylcarbinol (K. Brand u. H. Pabst) 120, 210.

— 20 IV —

- C₂₀H₁₇NClS** 2-Phenyl-4-chinolyl-iso-amyl-sulfid, salzs. Salz (H. John) 119, 52.

C₂₁-Gruppe

- C₂₁H₁₄O₂** Piperonal-naphtho-chromanon (P. Pfeiffer, E. Kalckbrenner, W. Kunze u. K. Levin) 119, 129.
C₂₁H₁₆O₂ Dihydro-benzal-2-aceto-1-naphthol, Acetylderivat (P. Pfeiffer, E. Kalckbrenner, W. Kunze u. K. Levin) 119, 125.
C₂₁H₂₂O₂ α -Monostearin (A. Heiduschka u. H. Schuster) 120, 149.

— 21 III —

- C₂₁H₁₄O₂N₃** 2-Phenyl-4-(p)-nitrophenoxy-chinolin (H. John) 119, 46.
C₂₁H₁₅ON 2-Phenyl-4-phenoxy-chinolin (H. John) 119, 46.
C₂₁H₁₅O₂N₃ 1-(Carboxyphenyl)-2,5-diphenyl-3,4-triazol (G. Heller) 120, 54.
C₂₁H₁₆ON₂ 2-Phenyl-4-(p)-amino-phenoxy-chinolin (H. John) 119, 47.
C₂₁H₁₇ON₂ Bis-(phenyltriazeno)-acetylen-Harnstoff (H. Kleinfeller) 119, 68.
C₂₁H₁₈O₂Cl₂ 2,2'-Dimethoxy-5,5'-dichlor-triphenylmethan (K. Brand u. H. Pabst) 120, 212.
C₂₁H₁₈O₂Cl₂ 2,2'-Dimethoxy-5,5'-dichlor-triphenylcarbinol (K. Brand u. H. Pabst) 120, 211.
C₂₁H₂₁O₂N₂ Cadalinpikrat (E. Deussen) 120, 125.

— 21 IV —

- C₂₁H₁₅O₂N₃Cl₂** 1-(Carboxyphenyl)-2,5-di(p-chlorphenyl)-3,4-triazol (G. Heller) 120, 57.

- $C_{21}H_{15}O_3N_2Cl$ 1-(o-Carboxyphenyl)-2-phenyl-5-(p-chlorphenyl)-3,4-triazol (G. Heller) 120, 56.
 1-(o-Carboxyphenyl)-2-(p-chlorphenyl)-5-phenyl-3,4-triazol (G. Heller) 120, 57.
 $C_{21}H_{15}O_3N_2Cl_2$ (p-Chlorbenzoyl)-amino-benzoesäure-(p-chlorbenzoyl)-hydr-
 azid (G. Heller) 120, 57.
 $C_{21}H_{15}O_3N_2Cl$ Benzoyl-o-aminobenzoesäure-p-(chlorbenzoyl)-hydrazid (G.
 Heller) 120, 56.
 (p-Chlorbenzoyl)-o-aminobenzoesäurebenzoylhydrazid (G.
 Heller) 120, 57.
 $C_{21}H_{15}N_4ClBr$ p-Chlorbenzal-p bromphenacylhydrazon, Phenylhydrazon
 (M. Busch u. W. Foerst) 119, 800.

 C_{22} -Gruppe

- $C_{22}H_{21}O_6$ β , δ -Diphenyl- γ -carboxy-adipinsäure, Methylester (M. Henze)
 119, 166.

— 22 III —

- $C_{22}H_{19}O_3N$ 2-Phenyl-benzoyl-oxy-chinolin (H. John) 119, 44.
 $C_{22}H_{19}O_3N$ 4-(2-Phenyl-chinoly) (o)-(m)-aminobenzoesäure (H. John) 119,
 57, 58.
 $C_{22}H_{17}ON$ 2-Phenyl-4-(m)-kresoxy-chinolin (H. John) 119, 46.
 $C_{22}H_{17}O_2N$ 2-Phenyl-4-(o)-methoxy-phenoxy-chinolin (H. John) 119, 49.
 $C_{22}H_{19}ON_2$ 1-(o-Benzanilido)-2-phenyl-5-methyl-3,4-triazol (G. Heller)
 120, 58.
 $C_{22}H_{19}O_4N_2$ Phenylpropargylidenmalonsäure, Pyridinsalz (H. Lobau)
 119, 243.
 $C_{22}H_{19}O_3Cl_3$ 2,2',2''-Trimethoxy-5,5',5''-trichlor-triphenylmethan (K.
 Brand u. H. Pabst) 120, 213.
 $C_{22}H_{19}O_4N$ Hydrochalkol, p-Nitrobenzoesäureester (P. Pfeiffer, E.
 Kalckbrenner, W. Kunze u. K. Levin) 119, 114.
 $C_{22}H_{19}O_4Cl_3$ 2,2',2''-Trimethoxy-5,5',5''-trichlor-triphenylcarbinol (K.
 Brand u. H. Pabst) 120, 213.
 $C_{22}H_{21}O_2N$ Hydrochalkol, Phenylurethan (P. Pfeiffer, E. Kalck-
 brenner, W. Kunze u. K. Levin) 119, 115.

— 22 IV —

- $C_{22}H_{19}O_4NCl$ 2-Chlorhydrochalkol-p-Nitrobenzoesäureester (P. Pfeiffer,
 E. Kalckbrenner, W. Kunze u. K. Levin) 119, 121.
 $C_{22}H_{19}N_3ClBr$ 3-Phenyl-5-bromphenyl-1-chlorbenzalamino-tetrahydro-1,3,4-
 triazin (M. Busch u. W. Foerst) 119, 801.
 $C_{22}H_{20}O_2NCl$ 2-Chlorhydrochalkol, Phenylurethan (P. Pfeiffer, E. Kalck-
 brenner, W. Kunz u. K. Levin) 119, 121.

 C_{23} -Gruppe

- $C_{23}H_{24}O_6$ 3,4-Dimethoxy-hydrochalkon, nach Einw. von Phenylmagne-
 siumbromid (P. Pfeiffer, E. Kalckbrenner, W. Kunze
 u. K. Levin) 119, 117.

— 23 III —

- $C_{23}H_{20}O_3N_4$ Symmetrischer Harnstoff durch Verkochnung des 1-p-Xyl-
 1,2,3-triazol-4-carbonazid-5-isocyanat in Methylalkohol (A.
 Bertho u. F. Hölder) 119, 198.

- $C_{21}H_{21}O_2N$ Benzoylderivat d. α -3-Methoxy-4,6-dimethyl-benzophenon-oxims (J. Meisenheimer, R. Hanssen u. A. Wächterowits) 119, 328.
 $C_{23}H_{23}O_2N$ 4-(Benzyliden-2-heptyliden)-2-phenyl-oxazolon-5 (B. N. Rutowski u. A. J. Korolew) 119, 274.

C₂₄-Gruppe

- $C_{24}H_{24}O_2N$ 4-(2-Phenyl-chinoly)-(m)-(p)-aminobenzoessäureäthylester (H. John) 119, 59, 60.
 $C_{24}H_{24}O_2N$? (F. Bachér) 120, 332.

C₂₅-Gruppe

- $C_{25}H_{25}ON$ 2-Phenyl-4-(o)-iso-propyl-(m)-methyl-phenoxy-chinolin (H. John) 119, 48.

C₂₆-Gruppe

- $C_{26}H_{26}O_6$ Resjankin (J. Mikšić) 119, 226.

— 26 III —

- $C_{26}H_{22}O_2N$ 1-p-Xylyl-1,2,3-triazol-4,5-dicarbonsäuredihydrazid, Diben-
salverb. (A. Bertho u. F. Hölder) 119, 196.

C₂₈-Gruppe.

- $C_{28}H_{20}O_{10}$ Dibenzoyläthan-tetracarbonsäureester (F. Bachér) 120, 337.

— 28 IV —

- $C_{28}H_{22}N_4ClBr$ 2,8-Diphenyl-5-bromphenyl-1-chlorbenzalamino-1,3,4-tri-
azin-tetrahydrid (M. Busch u. W. Foerst) 119, 301.

C₃₀-Gruppe

- $C_{30}H_{20}O_6$ Dibenzoyldiphenylbernsteinsäureanhydrid (G. Heller) 120, 198.

- $C_{30}H_{20}O_{11}$ β -Resemin, Acetylderivat (J. Mikšić) 119, 222.

— 30 III —

- $C_{30}H_{20}O_2N_2$ Dibenzoyldiphenylbernsteinsäuredinitril (G. Heller) 120, 197.
 $C_{30}H_{20}N_4S$ (Di-2-phenyl-4-chinoly)-sulfid (H. John) 119, 55.
 $C_{30}H_{20}N_4S_2$ Di-(2-phenyl-4-chinoly)-disulfid (H. John) 119, 50.

C₃₂-Gruppe

- $C_{32}H_{28}O_{13}$ Resperin, Acetylderivat (J. Mikšić) 119, 228.

C₃₄-Gruppe

- $C_{34}H_{34}O_{10}$ *Resjankin, Acetylderivat (J. Mikšić) 119, 226.

C₃₇-Gruppe

- $C_{37}H_{70}O_6$ α -Myristo- β -lauro- α' -caprylin (A. Heiduschka u. H. Schuster) 120, 154.

- $C_{27}H_{54}O_2$ α -Lauro- β -caprylo- α' -myristin (A. Heiduschka u. H. Schuster) 120, 155.
 α -Caprylo- β -myristo- α' -laurin (A. Heiduschka u. H. Schuster) 120, 156.

C₃₉-Gruppe

- $C_{39}H_{78}O_2$ Distearin (A. Heiduschka u. H. Schuster) 120, 150.

C₄₃-Gruppe

- $C_{43}H_{86}O_2$ α -Caprylo β -myristo- α' -olein (A. Heiduschka u. H. Schuster) 120, 157.
 α -Caprylo- β -oleo- α' -myristin (A. Heiduschka u. H. Schuster) 120, 158.
 α -Oleo- β -caprylo- α' -myristin (A. Heiduschka u. H. Schuster) 120, 159.

C₄₇-Gruppe

- $C_{47}H_{94}O_2$ α -Palmito- β -lauro- α' -palmitin (A. Heiduschka u. H. Schuster) 120, 151.
 α -Palmito- β -palmito- α' -laurin (A. Heiduschka u. H. Schuster) 120, 152.
 α -Myristo- β -palmito- α' -myristin (A. Heiduschka u. H. Schuster) 120, 153.
 α -Myristo- β -myristo- α' -palmitin (A. Heiduschka u. H. Schuster) 120, 153.

