

*Journal für praktische
Chemie*

Tome 126/127

Volume 82

Berlin 1930

JOURNAL
FÜR
PRAKТИСHE
CHEMIE



GEGRÜNDET

von

OTTO LINNÉ ERDMANN

FORTGESETZT VON

HERMANN KOLBE UND E. VON MEYER

B A N D 234



1 9 3 0

LEIPZIG / VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH

CPm 127

JOURNAL
FÜR
PRAKTISCHE
CHEMIE

NEUE FOLGE

HERAUSGEGEBEN VON

J. BREDT, A. DARAPSKY
K. ELEBS, O. FISCHER, F. FOERSTER
P. PFEIFFER, B. RASSOW



GESCHAFTSFÜHRENDER HERAUSGEBER

PROF. DR. B. RASSOW
LEIPZIG

BAND 126



1 9 3 0

LEIPZIG / VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH

Wiederabdruck der im „Journal für praktische Chemie“ veröffentlichten
Abhandlungen ohne vorherige Genehmigung ist nicht gestattet. Auf-
sätze, die zur Veröffentlichung im „Journal für praktische Chemie“
bestimmt sind, sind zu senden an die Verlagsbuchhandlung
Johann Ambrosius Barth, Leipzig, Salomonstr. 18 b

Printed in Germany

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig



Inhalt

zu Band 126

(Neue Folge)

Erstes, zweites, drittes und vierthes Heft

(März 1930)

	Seite
Mitteilungen aus dem Chemischen Laboratorium des Forstinstitutes zu Leningrad.	
W. Krestinski und E. Ssolodki: Terpentin- und Holzterpentine. Zur Kenntnis des Holzterpenthols aus dem Wurzelharz von <i>Pinus sylvestris</i> . Mit 5 Figuren	1
Mitteilung aus dem Pharmazeutisch-chemischen Laboratorium der Kaiserlichen Universität zu Tokyo.	
Heisaburo Kondo und Tohoru Kondo: Über das Alkaloid „Coclaurin“ von <i>Cocculus laurifolius</i> , D.C.	24
Mitteilung aus dem Laboratorium für Lebensmittel- und Gärungschemie der Sächs. Technischen Hochschule Dresden und dem Laboratorium der H. Schlink & Co. A.-G. in Wilhelmsburg a.E.	
A. Heiduschka und R. Agsten: Beiträge zur Kenntnis des Babassufettes	53
Mitteilungen aus dem Chemischen Institut der Deutschen Universität Prag.	
Hans Waldmann: 4-Brom-phthalsäure-anhydrid und Derivate (I. Mitteilung)	65
Hans Waldmann: 4-Brom-phthalsäure-anhydrid und Derivate (II. Mitteilung)	69
Mitteilung aus dem Laboratorium für angewandte Chemie und Pharmazie der Universität Leipzig.	
Gustav Heller: Umwandlung von Chinazolonen in Triazolderivate. II. (Nach Versuchen von Rudolf Mecke)	76

	Seite
Mitteilung aus dem Organisch-Chemischen Laboratorium der II. Universität zu Moskau (Prof. Nametkin).	
Wssewołod Nekrassow und N. Melnikow: Über die Ester der halogenierten Alkohole. (II. Mitteilung.) „Über die Reaktionen der Ester, die die Trichlor-methoxylgruppe enthalten“	81

Fünftes, sechstes und siebentes Heft
(Mai 1980)

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn.	
Paul Pfeiffer, Olga Angern, Liu Wang, Robert Seydel und Kurt Quehl: Beitrag zur Theorie der Färbevorgänge (Modellversuche). Mit 12 Figuren .	97
Mitteilungen aus dem Chemischen Institut der Universität Marburg.	
K. v. Auwers und E. Cauer: I. Über Acyl-pyrazole .	146

Achtes und neuntes Heft
(Mai 1980)

Mitteilungen aus dem Chemischen Institut der Universität Marburg.	
K. v. Auwers und E. Cauer: II. Versuche zur Konstitutionsbestimmung acylierter Pyrazole mit Hilfe physikalisch-chemischer Methoden	177
K. v. Auwers und E. Cauer: III. Über 1,3,4- und 1,4,5-Trimethylpyrazol	198
K. v. Auwers und E. Wolter: IV. Über Acylderivate des Tetrahydro-indazols und der Tetrahydro-indazol-3-carbonsäure	204
Mitteilung aus dem Organisch-Chemischen Laboratorium der II. Moskauer Universität (Prof. Dr. S. S. Nametkin).	
L. N. Lewin: Bemerkung zur Hochvakuumdestillation mit Hilfe von flüssiger Luft und aktiver Kohle .	217
Mitteilung aus der Chemischen Abteilung des Deutschen Hygienischen Instituts zu Prag.	
Hanns John: Chinolinderivate. XII. 2-Phenyl-4-brom-chinolin	220
Mitteilung aus dem Laboratorium für Organische Chemie der Universität Upsala (Prof. Dr. L. Rånberg).	
Nils Wigren: Über <i>unsymm.</i> -Dialkylarsylverbindungen	223
Mitteilung aus dem Pharmazeutischen Institut der Universität Berlin.	
Kurt Bodendorf: Zur Kenntnis der Dithiocarbaminsäuren	233

Zehntes, elftes und zwölftes Heft

(Juni 1930)

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.	
Rodolfo O. Pepe: Über Darstellung von Depsiden mit Hilfe von Stureaziden	241
Mitteilung aus dem Laboratorium für Organ. Chemie der Universi- tät Upsala (Prof. Dr. L. Ramberg).	
Nils Wigren: Über Methyläthyloxarsylessigssäure . . .	246
Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Deutschen Universität in Prag.	
Hans Waldmann: Über Halogenchinizarine	250
Julius Obermiller: Die Struktur der aromatischen Ringe im Lichte der Orientierungerscheinungen	257
P. Petrenko-Kritschenko: Über das Gesetz der Periodizität. (III. zusammenfassende Mitteilung.) Mit 1 Figur . . .	287
Mitteilung aus dem Laboratorium für angew. Chemie und Pharma- zie der Universität Leipzig.	
K. H. Bauer und W. Posthke: Über die Hydrolyse von Schwefelsäureestern	296
Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Heidelberg.	
R. Stollé: Über die Konstitution des Dinatriumcyanamids	304
Berichtigungen zu Bd. 124 und Bd. 126	304
Autorenregister	305
Sachregister	308
Formelregister	321



~~26126~~

88-131



Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium des Forstinstituts
zu Leningrad

Terpentin- und Holzterpentinöle
Zur Kenntnis des Holzterpentinöls aus dem Wurzelharz
von Pinus sylvestris

Von W. Krestinski und F. Ssolodki

Mit 5 Figuren

(Eingegangen am 26. November 1929)

Die Entwicklung der Kolophonium-Terpentinöl-Industrie in den letzten Jahren brachte es mit sich, daß auf dem russischen Markte verschiedene Arten Warenmuster von Terpentinölen auftauchten. Diese Terpentinöle kann man in drei Gruppen einteilen, die sich durch Qualität und Ursprung sowie durch ihre chemischen und physikalischen Eigenschaften voneinander unterscheiden.

Die erste Gruppe bilden sogenannte Terpentin- oder „Schwefel“-Terpentinöle, die aus dem Kiefern-„Schwefel“ oder dem „Terpentin“, d. h. dem Produkt des Anzapfens der Kiefer durch Wasserdampfdestillation erhalten werden. Das sind die wertvollsten Terpentinölsorten, da sie pinenreich und infolgedessen zur weiteren Verarbeitung auf Terpinhydrat, Terpineole und Borneolderivate (z. B. synthetischen Campher) besser als die anderen geeignet sind.

Die zweite Gruppe bilden Terpentinöle aus abgestorbenem Holz, vorwiegend aus Baumstümpfen (Stubben); diese Holzterpentinöle werden aus dem zerkleinerten Material entweder gleichfalls durch Dampfdestillation oder durch Extrahieren mit leicht siedenden Lösungsmitteln (z. B. Benzin des Werkes „Wachtan“) gewonnen. Diese Sorten sind nicht so pinenreich, sie enthalten aber, wie die vorliegende Arbeit nachweist, bedeutende Mengen eines anderen Terpenkohlenwasserstoffs, nämlich des Carens, sowie kleine Mengen Terpenalkohole. Unsere bis

Journal f. prakt. Chemie (2) Bd. 126.

1

~~26126~~

jetzt noch geringen Kenntnisse über das Caren geben vorläufig keine Möglichkeit, über die in chemischer Beziehung zweckmäßige Ausnutzung dieser Art von Terpentinölen etwas zu sagen.

Die dritte Gruppe endlich bilden die Ofen- und Kesselterpentinöle, die bei der trockenen Destillation der harzreichen Teile erhalten werden. Diese durch Destillation mit Wasser dampf gereinigten Terpentinöle, die in Deutschland unter der Bezeichnung Kienöl bekannt sind, stellten bisher die Hauptmasse des auf dem russischen Markt umgesetzten Terpentinöls dar. Sie müssen als die an Qualität geringsten bezeichnet werden; sie sind sehr bunt in bezug auf die Zusammensetzung, durch die hohen Herstellungstemperaturen stark beeinflußt, und weit entfernt von irgendwelcher Stetigkeit in bezug auf die in ihnen enthaltenen Bestandteile.

Man muß annehmen, daß sich dieses Verhältnis in den nächsten Jahren mit der Entwicklung der Anzapfwirtschaft und der Errichtung neuer Werke für die Dampf- oder Extraktionsverarbeitung der Wurzeln wesentlich ändern wird, so daß die Ofen- und Kesselterpentinöle auf den ihnen gebührenden letzten Platz hinunterrücken werden.

Die bisher vorliegenden Angaben bezüglich der Zusammensetzung dieser Terpentinöle sind äußerst mangelhaft und ungeordnet; sie sind vorwiegend in alten Arbeiten enthalten und geben kein richtiges Bild von der Sachlage.

In den letzten Jahren ist jedoch eine Reihe interessanter Angaben betreffs der Untersuchung verschiedener ausländischer Terpentinöle in Frankreich erschienen; so ist z. B. in den wertvollen Monographien von M. Vèzes und G. Dupont: Résines et terébenthines, Paris 1924, und von G. Dupont: Les essences de terébenthines, Paris 1926, ein außerordentlich reichhaltiges und mannigfaltiges Material in bezug auf das hier erwähnte Gebiet zusammengetragen.

Besondere Aufmerksamkeit verdient die Untersuchungs methodik mit weitgehender Anwendung der physikalischen Analyse nach Darmois¹⁾ — die Bestimmung der Zusammensetzung der Terpentinöle durch Messung der Rotationsdisper-

¹⁾ Ann. chim. phys. [8] 22, 247—281 und 495—590 (1911).

sion — und nach G. Dupont, der auf Grund einer physikalischen Untersuchung des in zahlreiche Destillationsfraktionen getrennten Terpentinöls, nach den spezifischen Gewichten, den Siedetemperaturen, den Drehungen der Polarisationsebene, den Brechungskoeffizienten, den Rotationsdispersionen u. a. eine Reihe Kurven gezeichnet hat, welche die Möglichkeit schaffen, über die Mengen der einzelnen Bestandteile des untersuchten Terpentinöls recht genau zu urteilen.

Ein Vertreter der ersten Gruppe, der Terpentin-Terpentinöle, wurde vor kurzem von B. A. Arbusow¹⁾ einer sehr genauen Untersuchung unterzogen, und zwar das bei der Versuchsanzapfung von *Pinus sylvestris* auf der Lehrstation des Kasanischen Instituts für Landwirtschaft und Forstwesen gewonnene Öl. Wie aus seinem bei dem letzten Mendelejew-Kongress in Kasan gehaltenen Vortrage²⁾ zu ersehen ist, besteht dieses Terpentinöl zu 80% aus α -Pinen, zu 12—15% aus Δ^3 - (nach Simonsen)-Caren und zu 5—8% aus höheren Fraktionen (Sesquiterpenen, Oxydationsprodukten u. a.); Nopinen scheint in diesem Terpentinöl ganz zu fehlen.

Diese Arbeit bringt zwei interessante Tatsachen: das Fehlen des Nopinens und das Vorhandensein von Δ^3 -Caren, einem vor kurzem von Simonsen und Rao³⁾ in den Terpentinölen aus *Pinus longifolia* und *Andropogon Iwarankusa* (in Indien) entdeckten Kohlenwasserstoff der Caranreihe. Zugleich erweist diese Arbeit die relative Einfachheit der Zusammensetzung des untersuchten Musters und das Fehlen des Limonens (Dipentens) sowie des Sylvestrens, die meist als ständige Bestandteile der russischen Terpentinöle aufgefaßt wurden.

Bezüglich der Sylvestrene kann man jetzt für feststehend erachten, daß diese Vertreter der Meta-Reihe in den echten natürlichen ätherischen Ölen überhaupt vorkommen, und daß sie Isomerisierungsprodukte der auf über 300° erhitzten Carene sind. Deshalb können in den trocken destillierten, hohen Temperaturen ausgesetzt gewesenen Terpentin-

¹⁾ Journ. russ. phys.-chem. Ges. 59, 247 (1927); Chem. Zentralbl. 1927, II, 1759.

²⁾ Gesammelte Referate der Arbeiten des Mendelejewschen Kongresses in Kasan. Kasan 1928, S. 184.

³⁾ Journ. Chem. Soc. London 121, 2294; 123, 549—560.

ölen diese Kohlenwasserstoffe tatsächlich gefunden werden. Was dagegen die Carene betrifft, so waren bis zur letzten Zeit Derivate der Caranreihe unter den natürlichen Produkten nicht entdeckt worden. Die einzigen beschriebenen und untersuchten Vertreter dieser Reihe, das Keton Caron und der Kohlenwasserstoff Caran, sind synthetisch hergestellt worden.

Um so überraschender war die Feststellung des Vorkommens von Terpenkohlenwasserstoffen dieser Reihe in den natürlichen Terpentinölen. Nachdem die erwähnten Kohlenwasserstoffe in den indischen Ölen gefunden waren, fanden Simonsen und Rão¹⁾ Caren im schwedischen Öl aus den Nadeln der *Pinus sylvestris*. Dann wurden sie bei der Firma Schimmel & Co. im Kiefernadelöl, von Semmler und Schiller²⁾ in einigen Arten deutschen Terpentinöls aus den Stämmen und Wurzeln von *Pinus sylvestris*, endlich von Aschan³⁾ im finnischen, sogenannten „Sulfat“-Terpentinöl aus derselben Pflanzenart gefunden. Somit scheinen diese Kohlenwasserstoffe in den meisten Terpentinölen vorzukommen; sie sind nur deshalb nicht schon längst aufgefunden worden, weil auf die Untersuchung der Terpentinöle nicht die genügende Sorgfalt verwendet wurde.

Im nördlichen und mittleren Rußland haben wir es nur mit einer einzigen Art von *Pinus sylvestris* zu tun. Es kann also a priori keine große Mannigfaltigkeit in der Zusammensetzung der russischen Terpentinöle erwartet werden. Nur die Verschiedenheit der klimatischen Verhältnisse, der geographischen Verteilung der Anpflanzungen, vielleicht auch die Boden- und meteorologischen Verhältnisse können einen Einfluß ausüben. In welchem Maße, werden weitere Untersuchungen ergeben. Das Vorkommen der Carene in deutschen und finnischen Terpentinölen aus dem Holze der Stümpfe und Stämme von *Pinus sylvestris* veranlaßte uns, uns an die russischen Harzquellen zu wenden, in der Überzeugung, auch da das gleiche zu finden.

¹⁾ Journ. Chem. Soc. London 127, 2494 (1925).

²⁾ Ber. 60, 1591 (1927). ³⁾ Ann. Chem. 461, 1 (1928).

⁴⁾ So wird das Terpentinöl genannt, das als Nebenprodukt bei der Darstellung der Cellulose aus Kiefernholz nach dem Sulfatverfahren gewonnen wird.

Gleichzeitig dürfte dann auch die Frage nach der Zusammensetzung der bisher noch ganz unerforschten Terpentinöle der zweiten Gruppe beantwortet werden.

Das Material zur Gewinnung des Terpentinöls wurde uns durch die freundliche Vermittlung der Verwaltung der Lehr- und Versuchs-Forstwirtschaften am Leningrader Forstinstitut aus der Schelekkower Forstwirtschaft des Gouvernements Archangelsk besorgt, wofür wir der genannten Verwaltung unseren Dank aussprechen. Die Art des Wurzelharzes entspricht der gewöhnlich von den Heimteerbrennern hergestellten.

Das Terpentinöl wurde von uns auf zweierlei Weise gewonnen. Einerseits wurde das zu Spänen zerkleinerte Holz einfach in einem kupfernen Kessel mit Wasserdampf destilliert: die so gewonnene Terpentinölsorte nennen wir der Kürze halber „Dampf“-Terpentinöl. Andererseits wurde die Wasserdampfdestillation in alkalischem Medium durchgeführt, d. h. es wurde in den Kessel so viel Soda gegeben, daß das ganze Kolophonium in Seife übergeführt wurde¹⁾: die so gewonnene Sorte nennen wir „alkalisches“ oder „nach alkalischem Verfahren gewonnenes“ Terpentinöl.

Bei dem letztgenannten Arbeitsverfahren, dessen Idee wir Ljubarski verdanken, destilliert das Terpentinöl schneller über, die Ausbeute ist größer, und zugleich wird das Kolophonium als Kolophoniumseife abgeschieden. Dieses Verfahren bietet zweifellos bedeutende technische Vorteile bei der Verarbeitung der Wurzelharze und verdient eine gründliche technische Durcharbeitung. Wir haben nebenher ein ziemlich großes Versuchsmaterial gesammelt, dessen Untersuchung den Gegenstand einer besonderen Abhandlung bilden wird.

Die beiden erwähnten Terpentinölsorten wurden gesondert untersucht.

Die fraktionierte Destillation wurde unter verminderterem Druck, bei 11—12 mm durchgeführt; als Destillationskolonne diente der 1 m hohe sog. Birektifikator, System Golodetz.

Das gesamte Rohdestillat (700 g beim „alkalischen“ und 450 g beim „Dampf“-Terpentinöl) wurde in 20 Fraktionen geteilt;

¹⁾ Die Menge der zugesetzten Soda beträgt 10% der Gewichtsmenge der Späne; die einzuhaltende Konzentration beträgt ungefähr 8%.

für jede Fraktion wurden bestimmt: Sdp., spez. Gew. (Mohr-Westphalsche Wage), Brechungsindizes für die Linien C , D , F und G_1 (großes Modell des Pulfrichschen Refraktometers), Dispersion, optische Drehung für die Linien mit den Wellenlängen in $\mu\mu$ 656,3 (C), 589,3 (D), 578 (Hg_v), 546,1 (Hg_v), 486,1 (F) und 435,8 (Hg_v) (großer Monochromator von Fuess),

Koeffizienten der Rotationsdispersion $\frac{\alpha_v}{a_v}$ und $\frac{\alpha_F}{a_O}$. Bei denjenigen Fraktionen, für die die Molekularrefraktion berechnet wurde, wurden die spezifischen Gewichte (d^{10}) im Pyknometer bei 20° bestimmt. Bei derselben Temperatur wurden alle Brechungsindizes gemessen.

Die erhaltenen Resultate wurden auf ein Diagramm eingetragen, bei dem auf der Abszissenachse die Prozentmengen jeder einzelnen Fraktion, auf der Ordinatenachsen die gefundenen Werte vermerkt wurden; dann wurden die Kurven ausgezogen, nach deren Verlauf die Zahl und die Menge der einzelnen Gemischbestandteile direkt in Prozenten bestimmt werden können. Die typischsten Fraktionen, die die horizontalen Kurvenabschnitte bilden und den einzelnen Individuen entsprechen, wurden außerdem chemisch untersucht.

Das „alkalische“ Terpentinöl hatte vor der Fraktionierung folgende Konstanten:

$$d^{10} = 0,864; \alpha_C = +18,24^\circ; \alpha_D = +17,27^\circ; \alpha_F = +27,67^\circ;$$

$$\frac{\alpha_F}{\alpha_O} = 2,09.$$

Das „Dampf“-Terpentinöl:

$$d^{10} = 0,871; \alpha_C = +18,75^\circ; \alpha_D = +21,68^\circ; \alpha_F = +34,35^\circ;$$

$$\frac{\alpha_F}{\alpha_O} = 2,05.$$

Untersuchung des „alkalischen“ Terpentinöls

Die Tabelle I gibt die Zusammenstellung aller physikalischen Bestimmungen, die nach drei Fraktionierungen des „alkalischen“ Terpentinöls gemacht wurden.

Terpentinöl aus *Pinus sylvestris*

7

Tabelle I

d_{40}	%	F	H_g	D	C	$\frac{\alpha_e}{\alpha_i}$	$\frac{\alpha_F}{\alpha_C}$	n_D^{20}	n_F^{20}	n_g^{20}	n_p^{20}	M_R^{20}	Sdp_{760}	
1	39,0	2,4	0,858	83,78	25,89	22,70	21,83	17,81	1,141	1,949	1,46309	1,46591	1,47884	1,47876 1,47876 43,77 1156,2-156,4
2	39,0	4,0	0,857	83,67	25,80	22,67	21,83	17,22	1,139	1,955	"	"	"	"
3	39,7	7,1	0,857	88,68	25,75	22,55	21,76	17,12	1,142	1,967	1,46319	1,46601	1,47934	1,48886 0,01567
4	39,8	6,9	0,856	88,47	25,58	22,42	21,47	16,97	1,141	1,972	"	"	"	0,8586 49,88 1156,4-156,6
5	"	7,1	0,853	88,68	25,83	22,64	21,64	17,14	1,141	1,965	"	"	"	"
6	"	7,6	0,856	92,98	25,21	22,04	21,19	16,78	1,144	1,962	1,46348	1,46680	1,47324	1,47316 0,01568
7	40,0	3,5	0,856	32,40	24,75	21,69	20,75	16,44	1,141	1,971	"	"	"	"
8	40,6	4,9	0,856	80,93	28,53	20,58	19,72	15,60	1,148	1,983	1,46408	1,46690	1,47403	1,48004 0,01598
9	45,4	5,3	0,857	28,93	20,24	17,55	18,91	18,19	1,153	2,042	1,46635	1,46912	1,47640	1,48240 0,01605
10	51,4	4,5	0,857	22,63	16,50	14,21	13,60	10,50	1,161	2,155	1,46921	1,47947	1,48573	0,01652
11	52,6	6,1	0,858	22,55	16,55	14,00	18,82	10,25	1,168	2,200	1,46971	1,47262	1,48005	1,48392 0,01661
12	"	7,3	0,859	22,91	16,76	14,85	18,58	10,80	1,168	2,224	1,47000	1,47291	1,48035	1,48670 0,01670
13	"	7,0	0,858	23,45	17,13	14,76	14,08	10,89	1,161	2,153	"	"	"	"
14	"	7,1	0,859	23,53	17,11	14,75	14,06	10,89	1,160	2,167	1,47030	1,47340	1,48064	1,48110 0,01680
15	"	2,9	0,857	23,57	17,10	14,72	14,08	10,85	1,162	2,172	1,47119	1,47419	1,48181	1,48317 0,01639
16	54,6	1,7	0,855	18,50	13,44	11,45	10,87	8,42	1,174	2,197	1,47472	1,47781	1,48590	0,01833 0,01580
17	64,8	3,4	0,850	3,12	2,20	1,81	1,78	1,35	1,215	2,311	1,48279	1,48608	1,49464	1,50215 0,91934 0,86928 45,29
18	102	8,4	0,934	44,40	31,13	27,00	28,00	20,32	1,153	2,037	1,48017	1,48299	1,49010	1,49925 0,01698 0,3971 46,33
19	106	3,4	0,934	77,63	58,19	50,80	48,75	58,35	1,143	2,024	1,48281	1,48521	1,49868	0,01637 0,3971 47,12
20	134	3,5	0,922	5,00	3,19	2,43	2,25	1,25	1,9134,000	1,50184	1,50515	1,51317	1,51999	0,01815 0,39241 65,49

1 - 100% 2 - 100% 3 - 100% 4 - 100% 5 - 100% 6 - 100% 7 - 100% 8 - 100% 9 - 100% 10 - 100% 11 - 100% 12 - 100% 13 - 100% 14 - 100% 15 - 100% 16 - 100% 17 - 100% 18 - 100% 19 - 100% 20 - 100%

Die Tabelle II gibt das auf Grund der in der Tabelle I enthaltenen Werte eingezzeichnete Kurvendiagramm, auf dem die einzelnen Kurven (von unten nach oben) bedeuten: Siedetemperaturen, spezifische Gewichte, Brechungsindizes und Drehungsgrade.

Tabelle II

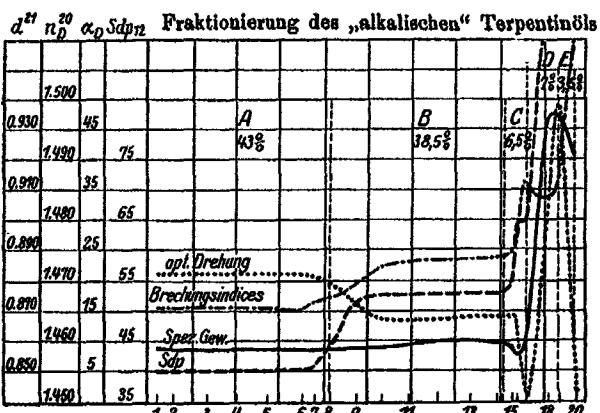


Fig. 1

In der Zone A fällt der fast horizontale Verlauf aller vier Kurven auf, die erst am Schluß, zwischen der 7. und 8. Fraktion, den zur Zone A gerechneten Übergangsabschnitt erfassen; das ist das Gebiet des α -Pinens, das 43 % der gesamten Terpentinölmenge ausmacht.

Das Übergangsgebiet zwischen der 7. und 9. Fraktion gehört zu gleichen Teilen dem α -Pinen und dem Δ^3 -Caren. Das letztere kommt im Abschnitt zwischen der 10. und 14. Fraktion wiederum durch fast horizontale Geraden zum Ausdruck; wenn wir einen Teil des Übergangsgebietes, beginnend mit der 8. Fraktion, hierher mit einschließen, so haben wir die Zone B, die des Carens, in ihrer Menge gleich 38,5 %.

Die Untersuchung dieses Übergangsgebietes, zwischen der 7. und 9. Fraktion nach dem Verfahren von M. Darmois, von dem weiter unten die Rede sein wird, zeigte, daß es nur aus zwei Komponenten, dem α -Pinen und dem Δ^3 -Caren, be-

steht, daß also weder β -Pinen, noch Δ^4 -Caren vorhanden sind. Das Fehlen des β -Pinens wurde auch durch Oxydation der Zwischenfraktion mit Permanganat in Gegenwart von NaOH bewiesen; das unlösliche nopinonsaure Natrium hat sich nicht gebildet.

Die nächste Zone C, die 6,5% umfaßt, gehört dem Terpinolen, das wir zum erstenmal als Bestandteil der Terpentinöle entdeckten. Auf der Kurve der Siedetemperaturen gibt es einen fast horizontalen Abschnitt zwischen der 16. und 17. Fraktion, während die Drehungskurve an dieser Stelle bei nahe auf Null herabsinkt: das Terpinolen ist optisch inaktiv. Ebenso deutlich zeichnet es sich auf den beiden letzten Kurven ab. Sein Vorhandensein wurde auch auf chemischem Wege nachgewiesen, z. B. durch Darstellung des charakteristischen Tetrabromids vom Schmp. 116°.

Die Zone D, die 7% ausmacht, enthält einen Abschnitt, der von Alkoholen der Zusammensetzung $C_{10}H_{18}O$ und von vorläufig unaufgeklärter Struktur gebildet wird.

Endlich die letzte Zone E, 3,5%, gehört einem Sesquiterpen zu, anscheinend dem Cadinen. Bei der Einwirkung von HCl wurde das für dieses charakteristische Dihydrochlorid vom Schmp. 117—118° erhalten.

Der nicht untersuchte Rückstand beträgt 1,5%.

Untersuchung des Übergangsabschnittes zwischen α -Pinen und Δ^3 -Caren nach M. Darmois

Die Methode ist folgende¹⁾: Man trennt das Terpentinöl auf das sorgfältigste durch fraktioniertes Destillieren und bestimmt bei einer jeden Fraktion die Drehung der Polarisationsebene für Strahlen verschiedener Wellenlänge.

Die so erhaltenen Zahlen trägt man auf der Ordinate eines Koordinatensystems ab, während auf der Abszisse die entsprechenden Wellenlängen verzeichnet werden; so findet man für jede Fraktion den Punkt A.

Bei allen möglichen Größen von λ wird der geometrische Ort der Punkte A durch eine Kurve, die sogenannte „Kurve

¹⁾ G. Dupont, *Les essences de terébenthine*, p. 97.

der Drehungsdispersion“, dargestellt. Es sei daran erinnert, daß die Drehungsdispersion zweier Wellen von den Längen λ und λ_1 durch das Verhältnis $\frac{[\alpha]_{\lambda_1}}{[\alpha]_{\lambda}}$ gekennzeichnet wird (Fig. 2).

Für zwei Strahlen von den Längen λ und λ_1 erhält man zwei Punkte A und B . Die Gerade AB heißt „Gerade der Drehungsdispersion“ für die betreffenden Strahlen.

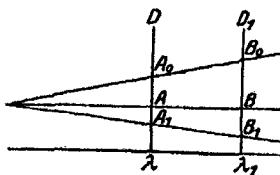


Fig. 2

Wenn ein Gemisch aus nicht mehr als zwei Substanzen besteht, so müssen sich die auf alle Fraktionen des Gemisches beziehenden Geraden in einem Punkte schneiden, und auch die Geraden, die sich auf die reinen Komponenten beziehen, müssen sie ebenfalls schneiden.

Es seien $A_0 B_0$ und $A_1 B_1$ die Geraden, die sich auf die reinen Komponenten 0 und 1 beziehen. Wenn 1 g des zu untersuchenden Gemisches aus x g der Komponente 0 mit dem Drehungswinkel $[\alpha_0]$ und $1 - x$ g der Komponente 1 mit dem Drehungswinkel $[\alpha_1]$ besteht, so kann das Drehungsvermögen $[\alpha]$ des Gemisches entsprechend dem Biotschen Gesetz durch die Gleichung

$$[\alpha] = x [\alpha_0] + (1 - x) [\alpha_1] \quad \text{oder} \quad x = \frac{[\alpha] - [\alpha_1]}{[\alpha_0] - [\alpha_1]}$$

ausgedrückt werden. Das Verhältnis $\frac{[\alpha] - [\alpha_1]}{[\alpha_0] - [\alpha_1]}$ muß unabhängig von der Länge der betreffenden Welle sein.

Für Wellen von verschiedenen Längen muß gelten:

$$\frac{[\alpha] - [\alpha_1]}{[\alpha_0] - [\alpha_1]} = \frac{A A_1}{A_0 A_1} = \frac{B B_1}{B_0 B_1} = \dots = x.$$

Umgekehrt, wenn die für verschiedene Fraktionen gezogenen Geraden der Drehungsdispersion sich in einem Punkte schneiden und diese Bedingung bei einer beliebigen Wellen-

länge des Lichts erfüllt bleibt, so kann man schließen, daß das Gemisch nicht mehr als zwei Substanzen enthält.

Wenn also in unserem Falle der Übergangsabschnitt der Kurven tatsächlich nur von α -Pinen und Δ^3 -Caren gebildet wird, so daß das gesamte Gemisch von der 1. bis zur 14. Fraktion nur aus diesen zwei Substanzen besteht, so müssen wir für beliebige drei Fraktionen dieses Abschnittes für Wellen verschiedener Längen das gleiche Verhältnis haben.

In der Tat nehmen wir z. B. die 1., 6. und 11. Fraktion; bezeichnen wir die Drehungswinkel für sie mit α_0 , α und α_1 . Substituieren wir in der Formel $\frac{[\alpha] - [\alpha_1]}{[\alpha_0] - [\alpha_1]}$ die den Wellen verschiedener Längen entsprechenden zahlenmäßigen Winkelgrößen, so erhalten wir tatsächlich stets dasselbe Verhältnis.

In der Tabelle III sind mehrere für je drei verschiedene Fraktionen berechnete Verhältniszahlen zusammengestellt.

Tabelle III
Konstanz der Verhältnisse

Fraktionen	$\lambda 656,8 (O)$	$589,8 (D)$	$578 (\text{Hg}_2)$	$546,1 (\text{Hg}_3)$	$486,1 (F)$
1—6—11	0,92	0,93	0,92	0,93	0,93
3—8—18	0,75	0,78	0,75	0,74	0,78
3—7—13	0,89	0,87	0,89	0,88	0,87
6—8—10	0,81	0,81	0,81	0,81	0,81

Man kann also sagen, daß bis zur 14. Fraktion nur die beiden Komponenten α -Pinen und Δ^3 -Caren enthalten sind.

Die Tabelle IV zeigt Kurven, die den Dispersionen $n_G - n_C$ (nach den Brechungsindizes) und $\frac{\alpha_p}{\alpha_J}$ und $\frac{\alpha_F}{\alpha_G}$ (nach den Koeffizienten der Drehungsdispersion) entsprechen.

Der allgemeine Charakter der Kurven ist der gleiche wie in der Tabelle II; auch hier findet man dieselben drei Zonen, von denen schon die Rede gewesen ist, sehr deutlich ausgeprägt.

Chemische Untersuchung der am meisten charakteristischen Fraktionen des „alkalischen“ Terpentinöls

Der chemischen Untersuchung wurden folgende Fraktionen unterzogen: die 1., die besonders durch einen starken, eigen-

artigen Geruch die Aufmerksamkeit auf sich lenkte, die 4. die typische α -Pinenfraktion, die 18. die typische Carenfraktion, die 17. Terpinolenfraktion, die 18. und die 19., die durch ihren alkoholischen Charakter sich auszeichneten, und die 20., die Sesquiterpenfraktion.

Tabelle IV
Dispersionskurven für das „alkalische“ Terpentinöl

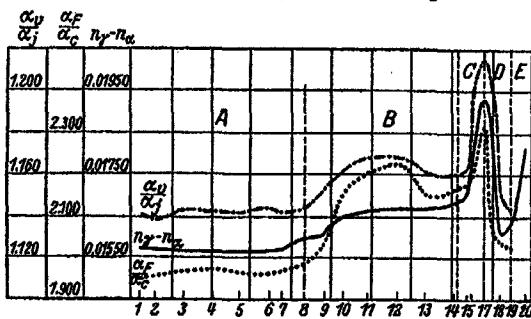


Fig. 8

Die 1. Fraktion. Zeichnet sich durch besonders starken Wohlgeruch aus.

Sdp.₁₀ 89° und Sdp.₁₆₀ 156,2—156,4° (Quecksilber ganz im Dampf).
 $d_4^{20} = 0,8608$.

$$n_C^{20} = 1,46809, \quad n_D^{20} = 1,46591, \quad n_F^{20} = 1,47284, \quad n_G^{20} = 1,47876, \\ n_G - n_C = 0,01567.$$

Molekular-Refraktion MR_D^{20} .	Ber. für $C_{10}H_{16}$: 48,51
	Gef. 48,77
	Exaltation 0,26

Drehungswinkel (Schichtlänge: 10 cm) $\alpha_D = +21,88^\circ$.

$$\text{Koeffizient der Drehungsdispersion } \frac{\alpha_r}{\alpha_f} = 1,14, \quad \frac{\alpha_F}{\alpha_O} = 1,95.$$

0,1217 g gaben 0,3911 g CO₂ und 0,1281 g H₂O.

Berechnet für $C_{10}H_{16}$:		Gefunden:	
C	88,15	87,85 %	
H	11,85	11,71 "	

Alle Konstanten unterscheiden sich kaum von denen des α -Pinens. Der Unterschied besteht nur im Geruch.

Die 4. Fraktion (α -Pinen). Normaler Pinengeruch.Sdp.₁₀ 89,8° und Sdp.₇₀₀ 156,4—156,8°.

$$d_4^{20} = 0,8586.$$

$$n_D^{20} = 1,46819, \quad n_B^{20} = 1,46801, \quad n_F^{20} = 1,47294, \quad n_G^{20} = 1,47886,$$

$$n_G - n_C = 0,01567.$$

Molekular-Refraktion MR_D^{20} .	Ber. für $C_{10}H_{16}F_1$:	48,51
Gef.		48,88
	Exaltation	0,87

Drehungswinkel (Schicht: 10 ccm) $\alpha_D = + 21,47^\circ$.

$$\text{Koeffizient der Drehungsdispersion } \frac{\alpha_v}{\alpha_J} = 1,14, \quad \frac{\alpha_F}{\alpha_O} = 1,97.$$

0,1086 g gaben 0,8489 g CO_2 und 0,1124 g H_2O .

Berechnet für $C_{10}H_{16}$:	Gefunden:
C 88,15	87,98 %
H 11,85	11,79 "

Darstellung des Nitrosochlorids. 5 ccm Pinen + 5 ccm Eisessig + 5 ccm Äthylalkohol + 10 ccm Äthynitrit wurden gemischt, auf -5° abgekühlt und im Laufe einer Stunde unter Röhren mit 5 ccm konz. Salzsäure versetzt. Sofort füllt das Nitrosochlorid als weißer kleinkristallinischer Niederschlag vom Schmp. 103° aus.

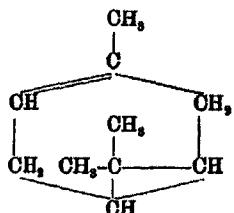
Oxydation durch $KMnO_4$ in alkalischer Lösung. 10 g Pinen + 50 g H_2O wurden in einem Kolben allmählich und unter Schneekühlung mit einer Lösung von 23 g $KMnO_4$ in 600 ccm Wasser versetzt. Nach der Entfärbung wurde von den Manganoxyden abfiltriert, die Lösung mit CO_2 gesättigt, durch Abdestillieren konzentriert, und mit Äther extrahiert. An neutralen nichtflüchtigen Produkten waren nur Spuren vorhanden. Das in den Äther übergegangene wurde mit Schwefelsäure deutlich angesäuert und wiederum mit Äther extrahiert. Es wurden etwa 7 g Öl erhalten, das am folgenden Tage kry stallinisch erstarrte. Die Krystalle wurden auf einer Platte abgepreßt und zweimal aus Benzol umkrystallisiert. Es wurden 4 g krystallinisches Produkt vom Schmp. $104—105^\circ$ gewonnen. Die inaktive α -Pinonsäure schmilzt nach v. Baeyer bei 104 bis 105° , während die aktive bei $68—69^\circ$ schmilzt. Die benzo lische Lösung unserer Säure zeigte kein Drehvermögen.

I. 0,1642 g gaben 0,8966 g CO₂ und 0,1252 g H₂O.
 II. 0,1134 g " 0,2721 g CO₂ " 0,0882 g H₂O.

Berechnet für		Gefunden:	
C ₁₀ H ₁₆ O ₃ :		I.	II.
C	65,17	65,97	65,44 %
H	8,78	8,58	8,70 "

Semicarbazon der Pinonsäure. Eine wäßrige Lösung von Semicarbazid (nach N. D. Zelinsky aus 4 g Semicarbazidhydrochlorid und 4 g Natriumacetat in 12 g H₂O bereitet) zur wäßrigen Lösung der Pinonsäure gefügt, gibt nach einigem Stehen einen bei 204° schmelzenden krystallinischen Niederschlag. Der Schmelzpunkt entspricht dem des Semicarbazons der Pinonsäure.

Die 13. Fraktion: *A⁹-Caren*. Der Geruch erinnert an frisches Kiefernholz.



Sdp.₁₀ 52,6° und Sdp.₁₆₀ 172–172,5°. d₄²⁰ = 0,8616.

n_D²⁰ = 1,47000, n_D²⁰ = 1,47291, n_F²⁰ = 1,48085, n_G²⁰ = 1,48670.

$$n_G - n_D = 0,01670.$$

C₁₀H₁₆f₁. Ber. MR_D²⁰ 48,51
 Gef. " 44,27

Exaltation 0,76 (für einen Dreiring: 0,7–0,8)

$$\alpha_D = + 14,08^\circ \text{ (10 cm-Schicht). } \frac{\alpha_e}{\alpha_J} = 1,16, \quad \frac{\alpha_F}{\alpha_C} = 2,15.$$

0,1173 g gaben 0,8782 g CO₂ und 0,1248 g H₂O.

Berechnet für C ₁₀ H ₁₆ .		Gefunden:	
C	88,15	87,98 %	
H	11,85	11,85 "	

Hydrierung des Carens. 5 g Caren wurden in Gegenwart von 0,2 g Platinschwarz in ätherischer Lösung hydriert. Als die zur Absättigung einer Doppelbindung notwendige Menge

Wasserstoff addiert war (875 ccm), waren 4,2 g eines Kohlenwasserstoffs vom genauen Sdp.₇₆₀ 169° (korrig.) erhalten.

0,0680 g gaben 0,2106 g CO₂ und 0,0784 g H₂O.

Berechnet für C ₁₀ H ₁₆ :		Gefunden:
O	86,87	87,02 %
H	13,13	13,29 "

$$d_4^{20} = 0,8688. - n_D^{20} = 1,46859, \quad n_D^{20} = 1,46830, \quad n_F^{20} = 1,47824,$$

$$n_G^{20} = 1,47896. \quad n_G - n_O = 0,01587.$$

C ₁₀ H ₁₆	Ber.	Gef.	Exaltation
MR _C	43,79	44,59	0,80
MR _D	48,98	44,81	0,88
MR _F	44,45	45,89	0,94
MR _G	44,86	45,86	1,00

Ber. 1,27. Gef. 1,07. Exaltation +0,2.

Auf Grund der Analysenwerte und der der Molekularrefraktion muß man schließen, daß der erhaltene Kohlenwasserstoff das Caran darstellt. Das Caran von Kishner¹⁾, das bei der Zersetzung von Pulegon-hydrizin durch langsame Destillation mit KOH erhalten war, zeigte folgende Konstanten:

Nr. des Versuches . . .	I	II	III
Siedepunkt	169,5° bei 759 mm	169° bei 752 mm	168,5° bei 747 mm
Spez. Gewicht	0,8411	0,8404	0,8405
Brechungsindex	1,4667	1,4561	1,4576
Molekular-Refraktion	Gef. 44,66	44,66	44,78
"	Ber. 48,98	48,98	48,98
Exaltation	0,78	0,72	0,85
Exaltationsmittel:	0,78		

Die von uns gefundenen Werte für die spezifischen Gewichte und die Brechungsindizes sind etwas zu hoch, obgleich die für die Molekular-Refraktion gefundenen Werte eine Exaltation ergeben, die der von einem dreigliedrigen Ring verlangten sehr nahe kommt (0,80 für M_C und 0,88 für M_D). Es ist möglich, daß bei uns eine andere stereoisomere Form vorliegt. Unser Kohlenwasserstoff war sehr rein.

¹⁾ Journ. Russ. phys.-chem. Ges. 43, 1187 [1911].

Darstellung des Caren-nitrosats. Nach Simonsen¹⁾ und Aschan²⁾ ist für das Δ^3 -Caren sein bei 141,5—142° schmelzendes Nitrosat charakteristisch.

Zu einem mit Schnee und Kochsalz gekühlten Gemisch von 5 g Caren, 4 g Amylnitrit und 2 ccm Eisessig wurde langsam, unter starkem Umschütteln 3,5 g Salpetersäure ($D = 1,4$) gefügt. Sofort bildeten sich Krystalle. Durch Zusatz von Alkohol wurden sie gelöst, dann wurde Wasser bis zur Trübung zugesetzt, und das Ganze über Nacht im Freien (im Winter) stehen gelassen. Die am folgenden Tag abfiltrierten Krystalle schmolzen, aus Chloroform durch Zusatz von Methylalkohol oder Petroläther umkrystallisiert, bei 142—143°.

Darstellung des Caren-glykols. Nach Simonsen und Rão, wie auch nach Semmler, entsteht als erstes Produkt bei der Oxydation mit $KMnO_4$ im alkalischen Medium das Carenglykol vom Schmp. 69—70° (Si. und Rão) bzw. 68 bis 69° (Se.).

Wir suspendierten 15 g Caren in einer Lösung von 5 g NaOH in 400 ccm Wasser und ließen bei Zimmertemperatur allmählich und unter Anwendung einer Schüttelmaschine eine Lösung von 12 g $KMnO_4$ in 600 ccm Wasser zu. Nach dem Filtrieren, Sättigen mit CO_2 und Eindampfen bis auf 200 ccm wurden die Oxydationsprodukte mit Äther extrahiert. Nach Entfernung des letzteren krystallisierte der Niederschlag; Schmelzp. 64—68°. Aus Benzol umkrystallisiert bildet die Verbindung eine weiße, flauschige Masse, die im Exsiccator aufgehoben werden muß, da sie andernfalls einen zu niedrigen Schmelzpunkt zeigt. Getrocknet schmilzt sie bei 68—69°, sublimiert: bei 71°.

0,1228 g gaben 0,8156 g CO_2 und 0,1122 g H_2O .

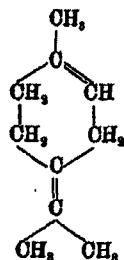
Berechnet für $C_{10}H_{18}O_2$: Gefunden:

C	70,58	70,38 %
H	10,88	10,28 „

Die 17. Fraktion: Terpinolen. Sdp.₁₂ 64,8—65° und Sdp.₇₆₀ 186—187°. Das einzige monocyclische, so hoch siegende Terpen ist das Terpinolen.

¹⁾ Journ. chem. Soc. London 117, 570—578 (1920); Chem. Zentralbl. 1920, III, 596.

²⁾ Ann. Chem. 461, 20 (1928).



$d_4^{20} = 0,8628$. — $n_D^{20} = 1,48279$, $n_D^{20} = 1,48608$, $n_F^{20} = 1,49484$,

$n_D^{20} = 1,50218$. $n_G - n_C = 0,01934$.

$C_{10}H_{16}\Gamma_9$. Ber. MR D^{20} 45,24

Gef. " 45,29

Exaltation 0,05

$\alpha = + 1,78^\circ$; da das Terpinolen optisch inaktiv ist, so ist dem Präparat offenbar eine optisch aktive Substanz beigemengt.

0,1250 g gaben 0,4018 g CO₂ und 0,1800 g H₂O.

Berechnet für C₁₀H₁₆:

Gefunden:

C 88,15

87,97 %

H 11,85

11,63 "

Zur Identifizierung des Terpinolens wurde nach v. Baeyer und Villiger das bei 116° schmelzende Tetrabromid dargestellt. 5 g Terpinolen wurden mit 5 g Amylalkohol und 10 g Äther gemischt. Unter Kühlung und Schütteln wurden 4 ccm Brom zugegeben. Beim Verdunsten des Lösungsmittels fielen Krystalle aus. Aus Chloroform mit Methylalkohol umkristallisiert schmolzen sie in Übereinstimmung mit den Literaturangaben bei 116°.

0,1785 g gaben 0,2936 g AgBr (nach Carius).

Berechnet für C₁₀H₁₆Br₄:

Gefunden:

Br 70,18

70,01 %

Der qualitative Nachweis, Bildung eines blauen Nitrochlorids bei der Einwirkung des Kohlenwasserstoffs auf ein Gemisch von KNO₃, Alkohol und HCl, fiel positiv aus: es wurde die für die Gruppierung >c=c< charakteristische blaue Färbung erhalten. Eine analoge Probe mit den Pinen- und Caren-Fraktionen gab die Färbung nicht. Die hier aufgeführten Angaben lassen keinen Zweifel, daß der Kohlenwasserstoff tat-

sätzlich das Terpinolen darstellt. Sein Vorkommen in Terpentinölen war bis jetzt von niemand erwähnt.

Die 18. Fraktion: Alkohol. Sdp.₁₃ 102° und Sdp.₇₆₀ 212 bis 218,5°.

$$d_4^{20} = 0,9871. \quad n_D^{20} = 1,48017, \quad n_F^{20} = 1,48299, \quad n_G^{20} = 1,49010.$$

$$n_G^{20} = 1,49625. \quad n_G - n_C = 0,01608.$$

$$\alpha_D = + 26^\circ. \quad \frac{\alpha_C}{\alpha_J} = 1,68, \quad \frac{\alpha_F}{\alpha_G} = 2,04.$$

C₁₀H₁₈O F₁. Ber. MR_D²⁰ 47,24 (O als Hydroxylsauerstoff gerechnet)

Gef. " 46,98

Differenz 0,81

0,1819 g gaben 0,8900 g CO₂ und 0,1850 g H₂O.

0,1547 g " 28,7 ccm CH₄ (nach Zerevitinow).

Berechnet für C₁₀H₁₈O = C₁₀H₁₇.OH: Gefunden:

C	77,84	80,64 %
---	-------	---------

H	11,77	11,45 "
---	-------	---------

OH	11,04	11,7 "
----	-------	--------

Das Resultat bestätigt die Alkoholnatur der untersuchten Fraktion. Die Frage der Struktur bleibt vorläufig offen.

Die 19. Fraktion: Alkohol. Sdp.₁₃ 106°.

$$d_4^{20} = 0,9871. \quad n_D^{20} = 1,48281, \quad n_F^{20} = 1,48521, \quad n_G^{20} = 1,49281,$$

$$n_G^{20} = 1,49868. \quad n_G - n_C = 0,01687.$$

$$\alpha_D = + 48,75. \quad \frac{\alpha_C}{\alpha_J} = 1,48, \quad \frac{\alpha_F}{\alpha_G} = 2,02.$$

C₁₀H₁₈O F₁. Ber. MR_D²⁰ 47,24 (O als Hydroxylsauerstoff gerechnet).

Gef. " 47,12

Differenz 0,12

0,1407 g gaben 0,4064 g CO₂ und 0,1445 g H₂O.

0,1860 g " 19,7 ccm CH₄ (nach Zerevitinow).

Berechnet für C₁₀H₁₈O = C₁₀H₁₇.OH: Gefunden:

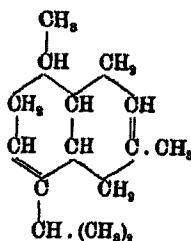
C	77,84	78,78 %
---	-------	---------

H	11,77	11,49 "
---	-------	---------

OH	11,04	11,08 "
----	-------	---------

Das Resultat bestätigt die Alkoholnatur auch dieser Fraktion. Auch hier bleibt die Strukturfrage vorläufig offen. Es liegt am nächsten, Hydratisierungsprodukte der im Terpentinöl gefundenen Kohlenwasserstoffe zu vermuten.

Die 20. Fraktion: Cadinen. Sdp., 134–140°.



$$d_3^{20} = 0,9241, \quad -n_D^{20} = 1,50184, \quad n_D^{20} = 1,50515, \quad n_F^{20} = 1,51817, \\ n_{\bar{D}}^{20} = 1,51990, \quad n_D - n_{\bar{D}} = 0,01815.$$

Die gefundene Drehung ist sehr klein:

$$a_D = +2,25^\circ \text{ (10 cm-Schicht).} \quad \frac{a_v}{a_i} = 1,81, \quad \frac{a_F}{a_C} = 4,00.$$

$C_{15}H_{24}F_3$. Ber. MR_D²⁰ 66,13
Gef. „ 65,49

0,1859 g. gaben 0,4007 g. CO₂ und 0,1839 g. H₂O.

Berechnet für C ₁₆ H ₂₄ :	Gefunden:
C 88,15	86,80 %
H 11,85	11,90 ..

Um über die Natur des Sesquiterpens urteilen zu können, wurde der Kohlenwasserstoff mit einem doppelten Volumen Äther verdünnt, mit trocknem Chlorwasserstoff gesättigt und einen ganzen Tag stehen gelassen. Nach Entfernung des Äthers wurden Krystalle erhalten, die aus Äthylacetat umkrystallisiert, bei $117-118^{\circ}$ schmolzen.

0,1445 g gaben 0,1476 g AgCl (nach Garins).

Berechnet für $C_{15}H_{26}Cl_3$:	Gefunden:
Cl 25,61	25,39 %

Das Cadinendihydrochlorid schmilzt auch wie das unserige bei 117—118°. Auffallend ist das geringe Drehungsvermögen unseres Präparates.

Untersuchung des „Dampf“-Terpentinöls

Einer ganz analogen Untersuchung wurde auch ein Muster des „Dampf“-Terpentins unterworfen.

Die Tab. V gibt eine Zusammenfassung der bei allen Fraktionen bestimmten physikalischen Werte. Sie sind völlig analog den in der Tab. I für „alkalisches“ Terpentinöl mitgeteilten.

2*

Tabelle V

Sdp. ₁₃	%	d ¹⁷	F ¹⁷ 486,1	Hg _o 546,1	Hg _g 576,0	D 589,3	C 656,3	$\frac{\alpha_o}{\alpha_i}$	$\frac{\alpha_p}{\alpha_c}$	n _C ¹⁶	n _D ¹⁶	n _P ¹⁶	n _G ¹⁶	n _G ¹⁶ - n _C ¹⁶	d _C ¹⁶	MB _D ¹⁶	
1	40,8	0,42								1,46389	1,46871	1,47388	1,47365	0,01586	0,3804	43,84	
2	41,6	5,5	0,860	37,87	23,08	25,48	24,54	19,55	1,141	1,987	1,46379	1,46841	1,47345	1,47325	0,01546		
3	"	7,5	"	37,70	28,87	25,80	24,29	19,20	1,141	1,963	"	"	"	"	0,8586	49,92	
4	41,8	9,9	"	37,55	28,75	25,25	24,22	19,15	1,136	1,959	"	"	"	"			
5	42,4	10,8	"	37,85	28,55	25,10	24,06	19,00	1,137	1,965	"	1,46651	1,47355	1,47384	0,01555		
6	43,4	4,9	"	36,39	27,80	24,39	28,35	18,49	1,140	1,968	1,46409	1,46681	1,47388	1,47365	0,01585		
7	44,4	6,1	"	31,48	23,80	20,78	18,93	15,70	1,145	2,001	1,46807	1,48878	1,47390	1,45191	0,01584		
8	52,8	4,7	0,861	23,80	17,45	15,00	14,35	11,21	1,163	2,128	1,46841	1,47232	1,48025	1,48532	0,01651		
9	53,0	10,4	0,862	23,50	17,21	14,75	14,10	10,77	1,156	2,181	1,46890	1,47272	1,48026	1,48631	0,01641		
10	"	6,7	"	24,07	17,55	15,12	14,39	11,12	1,160	2,166	1,47020	1,47301	1,48045	1,48680	0,01660	0,8608	44,33
11	"	6,3	0,863	24,80	18,25	15,71	14,98	11,94	1,161	2,189	1,47059	1,47360	1,48103	1,48730	0,01671		
12	53,4	2,2	0,862	27,00	19,96	17,18	16,37	12,70	1,161	2,125	1,47227	1,47526	1,48298	1,48935	0,01608		
13	54,0	1,7	0,860	20,47	15,13	18,03	12,46	9,70	1,161	2,120	1,47608	1,48026	1,48864	1,49547	0,01539		
14	65,4	1,7	0,865	5,58	4,14	3,50	3,38	2,60	1,132	2,126	1,48321	1,49783	1,49658	1,50397	0,01964	0,9698	45,02
15	67,8	0,9															
16	102	4,0	0,988	68,19	43,80	88,15	36,60	28,62	1,148	2,068	1,48027	1,48299	1,48019	1,48615	0,01688		
17	104	5,9	0,940	70,78	53,31	46,55	44,50	34,78	1,145	2,038	1,48066	1,48424	1,49039	1,49381	0,01549	47,00	
18	106	3,4	0,942	72,50	54,00	47,40	45,25	35,80	1,139	2,038	1,48327	1,48616	1,49376	1,50013	0,01685	0,9402	47,05
19	110	0,7									1,49942	1,50282	1,51180				
20	130	1,8													0,9521		

Zur Verwendung der Tabelle V ist die Temperatur des Quecksilbers auf 140° zu erhöhen.

Die Tab. VI enthält die Zusammenfassung der Kurven (von unten nach oben aufgezählt): der Siedetemperaturen, der spezifischen Gewichte, der Brechungsindizes und der Drehungsgrade.

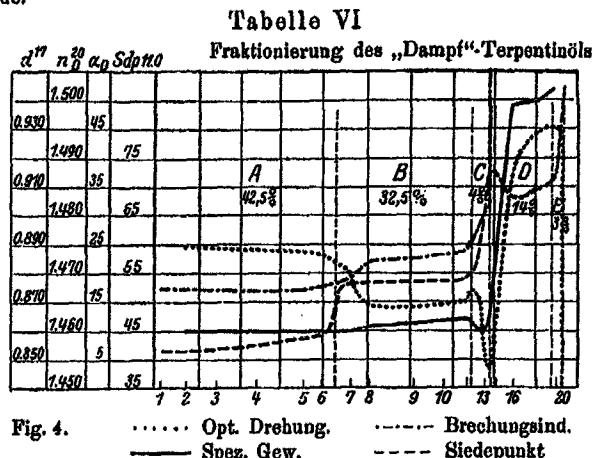


Fig. 4. Opt. Drehung. Brechungsind.
— Spez. Gew. - - - Siedepunkt

Die allgemeine Form der Kurven ist die gleiche wie beim „alkalischen“ Terpentinöl. Die Zone A gehört dem α -Pinen, die Zone B dem Δ^2 -Caren, die Zone C dem Terpinolen, die Zone D den Alkoholen, die Zone E dem Sesquiterpen. Ein wenig anders ist das gegenseitige Mengenverhältnis, die Caren- und Terpinolen-Fraktionen sind etwas geringer zugunsten der etwas größeren Alkohol-Fraktion. Es wurden gefunden: α -Pinen 42,5 %, Δ^2 -Caren 32,5 %, Terpinolen 4 %, Alkohole 14 %, Sesquiterpen-Fraktion 3 %, Rückstand 4 %.

Offenbar findet bei der Destillation mit Dampf in Abwesenheit von Soda partielle Hydratisierung der Kohlenwasserstoffe statt.

Die Tab. VII gibt die Dispersionskurven, die im allgemeinen dem Verlauf der Kurven der Tab. VI entsprechen.

Chemische Untersuchung der typischen Fraktionen des „Dampf“-Terpentinöls

In dem vorliegenden Fall mußte die chemische Untersuchung zu einer Wiederholung einer Reihe von Versuchen

führen, die schon mit dem „alkalischen“ Terpentinöl gemacht waren. Da das Ausgangsmaterial dasselbe war, so gab es keine Veranlassung, wesentliche Änderungen in der Zusammensetzung beim Destillieren mit Dampf in Abwesenheit von Soda zu erwarten. Deshalb wurde ein Teil der Operationen unterlassen. Z. B. hielten wir es für überflüssig, diejenigen typischen Fraktionen, deren physikalische Konstanten mit denen der aus dem „alkalischen“ Terpentinöl erhaltenen Fraktionen übereinstimmten, zu analysieren. In der 3. Fraktion, die der 4. Fraktion des „alkalischen“ Terpentinöls entspricht und das α -Pinen charakterisiert, wurde nur die Oxydation zu Pinonsäure durchgeführt; letztere wurde durch ihren Schmelzpunkt und durch das Semicarbazone, das gleichfalls den oben angegebenen Schmelzpunkt zeigte, identifiziert.

Tabelle VII
Dispersionskurven für das „Dampf“-Terpentinöl

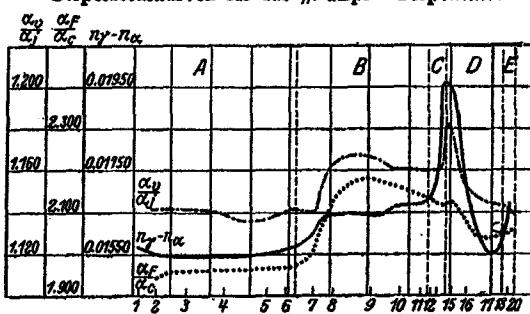


Fig. 5

Zur Identifizierung des Δ^5 -Carens wurde die 10. Fraktion gewählt, und da ihre physikalischen Konstanten jenen der 13. Fraktion des „alkalischen“ Terpentinöls sehr nahe kamen, beschränkten wir uns auf die Darstellung des Nitrosats, das auch den ihm eigenen Schmelzpunkt zeigte.

Als Terpinolen-Fraktion erscheint beim „Dampf“-Terpentinöl die 14. Fraktion; sie wurde durch Darstellung des Tetrabromids mit dem richtigen Schmelzpunkt identifiziert.

Die Alkohol-Fraktionen, die 16, 17. und 18., wurden nach Zerewitinow untersucht.

0,1284 g der 16. Fraktion: 16,6 ccm CH_4 .
 0,1192 g der 17. Fraktion: 16,8 ccm CH_4 .
 0,1247 g der 18. Fraktion: 18,0 ccm CH_4 .

Berechnet für C ₁₀ H ₁₇ .OH:	Gefunden;
OH 11,04	10,8 10,5 11,0

Die letzte Fraktion endlich, die Sesquiterpen-Fraktion, gab dasselbe Dihydrochlorid mit dem gleichen Schmelzpunkt, wie die letzte Fraktion des „alkalischen“ Terpentinöls.

Zum Schluß ist es uns eine angenehme Pflicht, der Verwaltung der Lehr- und Versuchs-Förstwirtschaften am Leningrader Förstinstitut für die uns bei der Ausführung der vorliegenden Arbeit erwiesene materielle Unterstützung bestens zu danken.

Mitteilung aus dem Pharmazeutisch-chemischen Laboratorium der
Kaiserlichen Universität zu Tokyo

Über das Alkaloid „Coclaurin“ von *Cocculus laurifolius*, D.C.

Von Heisaburo Kondo und Tehoru Kondo

(Eingegangen am 16. Januar 1930)

Cocculus laurifolius, D.C. ist ein zur Familie der Menispermaceae gehöriger Baum mit abwechselnden, gestielten Blättern.

Die Blätter sind dunkelgrün, unbehaart, elliptisch, an beiden Enden zugespitzt. Aus dem Fuße jedes Blattes entfalten sich drei Hauptnerven.

Die Pflanze ist dörisch, und findet sich hauptsächlich in Indien, Südchina und Japan.

Die chinesische Droge „Kōshiu-uyaku“ ist die getrocknete Wurzel von *Cocculus laurifolius*, D.C. (Jap. „Kome-gome-jin“).

Dr. Greshoff¹⁾ fand in der Rinde und Blättern dieses Baumes ein Alkaloid, und gab ihm den Namen „Coclaurin“.

Wir haben aus Stamm und Blätter genannten Baumes aus dem Bezirke „Kagoshima“ ein krystallinisches Alkaloid isoliert. Obwohl das von Greshoff aufgefundene Alkaloid „Coclaurin“ nicht analysiert wurde und offenbar unrein war, so haben wir doch den Namen beibehalten und nannten es auch Coclaurin.

Durch das Entgegenkommen der Fabrik „Shionogi & Co., Osaka, Japan“ in den Besitz von alkoholischem Extrakt der Pflanzen gesetzt, beschäftigen wir uns seit 1925 mit der Konstitutionsermittlung des Coclaurins und publizierten die Resultate in fünf Abhandlungen im „Journ. of Pharm. Soc. Japan“.²⁾

¹⁾ I. Verslag van het onderzoek naar de Plantenstoffen van Nederlandsch-Indië, Batavia (1890).

²⁾ Journ. of Pharm. Soc. of Japan. 524, 876—882 (1925); 538, 1029 bis 1042 (1926); 554, 824—837 (1928); 562, 1156—1163, 1163—1166 (1928).

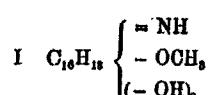
Nachdem wir jetzt zur völligen Klärung der Konstitutionsfrage gekommen sind, wollen wir hier eine zusammenfassende Mitteilung geben.

Das über Hydrochlorid gereinigte Alkaloid bildet farblose, kleine, viereckige Blättchen vom Schmp. 221°. Es hat die empirische Zusammensetzung $C_{17}H_{19}O_3N$. Die Molgröße 285,2 wurde in methylalkoholischer Lösung ebullioscopisch festgestellt. Das Drehungsvermögen zeigt $[\alpha]D^1 = +0,9^\circ$ (CH_3OH -Lösung). Das Chlorhydrat $C_{17}H_{19}O_3N \cdot HCl$ bildet farblose Nadeln vom Schmp. 264°. Das Alkaloid löst sich in Ätzalkali leicht auf; und eine wässrige Lösung des Chlorhydrats färbt sich durch Eisenchlorid violett, in der Wärme aber grün. Es zeigt die Liebermannsche Nitrosoreaktion, enthält kein N-Methyl, wohl aber ein Methoxyl.

Das Alkaloid reagiert weder mit Semicarbazid, noch mit Hydroxylamin. Nach der Baumann-Schottenschen Methode liefert es eine Tribenzoylverbindung und eine Triacetylverbindung; beide verhalten sich nicht mehr basisch.

Durch Einwirkung von Diazomethan gibt es Trimethylcochlaurin, $C_{17}H_{16}O_3N(CH_3)_3$.

So kann man die Bestandteile des Moleküls wie folgt auflösen:



Zinkstaubdestillation des Coclaurins

Destilliert man das Coclaurin mit viel Zinkstaub im Rohr unter Durchleiten von Wasserstoff, so erhält man im wesentlichen vier Substanzen; nämlich: 1. p-Kresol, 2. Monomethylamin, 3. ein primäres Amin, dessen Konstitution noch unaufgeklärt ist und 4. ein Kohlenwasserstoff vom Schmp. 188—189° (unrein); gelbweiße Blättchen; infolge der ganz geringen Ausbeute konnte es leider nicht näher untersucht werden.

Der Hofmannsche Abbau durch erschöpfende Methylierung

Bei der Einwirkung von Dimethylsulfat auf Coclaurin entsteht Tetramethylcochlaurin-methylsulfat in farblose Nadeln.

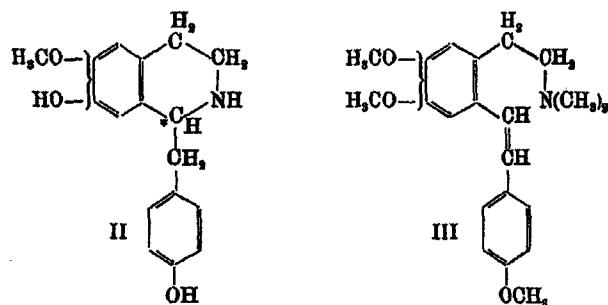
Wird es mit 30 facher Menge 15 prozent. Kalilauge auf 120 bis 130° erhitzt, so entsteht eine Methinbase, $C_{21}H_{37}O_3N$, farblose Nadeln vom Schmp. 86°.

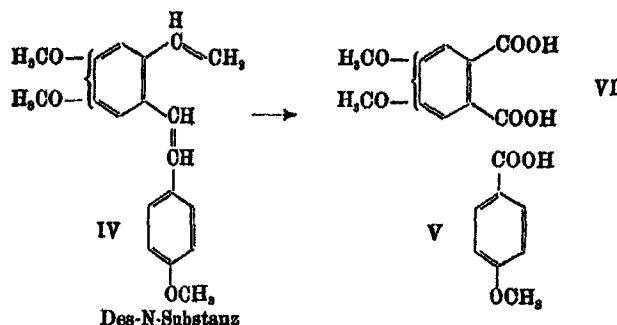
Wird die Methinbase durch nochmalige Behandlung mit Dimethylsulfat in Methylmethsulfat übergeführt und dann mit 50 facher Menge 20 prozent. Kalilauge auf 80° erhitzt, so entweicht Trimethylamin und gleichzeitig scheidet sich eine neutrale Substanz $C_{19}H_{20}O_3$ in farblosen Krystallnadeln vom Schmp. 79° ab.

Die Oxydation der Des-N-Substanz

Die Oxydation der Des-N-Substanz $C_{10}H_{20}O_8$ in Acetonlösung mit Kaliumpermanganat führt zu drei verschiedenen Säuren: 1. Anissäure (V), 2. Oxalsäure und 3. eine noch nicht in reiner Form isolierte Substanz in sehr geringer Menge, die wahrscheinlich eine phthalsäureartige Dicarbonsäure (VI) ist:
 a) Wird die Substanz mit Phenol und Schwefelsäure erhitzt und nach dem Erkalten alkalisch gemacht, so entsteht eine Rotfärbung. b) Wird die Substanz mit Resorcin analog behandelt, so tritt deutliche Fluorescenz ein.

Die Ergebnisse des so glatt verlaufenen Hofmannschen Abbaues beweist uns, daß im Coclaurin-Mol. ein Tetrahydro-isochinolinring vorliegt und mit dem Kresolkern verbunden ist. Da das Coclaurin optisch aktiv ist, so haben wir die Konstitution II für Coclaurin in Erwägung gezogen und dessen Abbaureaktionen schematisch entwickelt, wie folgt:





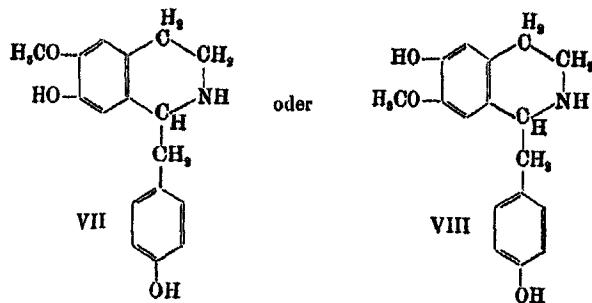
Tetramethylcoclaurimethin und dessen Abbau

Da wir trotz mehrmaliger Versuche bei Oxydation des Des-N-Trimethylcoolsaurins $C_{16}H_{20}O_8$ niemals m-Hemipinsäure isolieren konnten, machten wir nun einen Umweg über Oxydation des Tetramethylcoolsaurimethin, der uns zum Ziel führte.

Durch Oxydation des Tetramethylcoolaurimethins (III) in Acetonlösung mittels Kaliumpermanganat erhielten wir unter Verbrauch von 4 Atomen Sauerstoff Anissäure und eine Aminosäure. Die letztere wird in wäßriger Lösung mit Dimethylsulfat geschüttelt, um sie in das Methylmethsulfat überzuführen. Unterwirft man es Hofmannschem Abbau, so wird es in Trimethylamin und in eine in der Literatur bisher nicht verzeichnete Dimethoxy-vinylbenzoësäure, $C_{11}H_{12}O_4$, gespalten. Diese Säure enthält kein Krystallwasser und wird aus Chloroform in farblosen feinen Krystallnadeln vom Schmp. 184° erhalten. Wird diese Säure der katalytischen Reduktion mit Palladium-Tierkohle unterworfen, so werden leicht 2 Atome Wasserstoff absorbiert unter Bildung der 3,4-Dimethoxy-6-äthylbenzoësäure. (Farblose Krystallnadeln vom Schmp. $142-143^\circ$). Die synthetische Säure von J. Shinoda¹⁾ zeigt den Schmp. 142° und eine Mischprobe den Schmp. $142-143^\circ$. Mithin steht es fest, daß diese Säure 2 Methoxylgruppen in 3,4-Stellung hat.

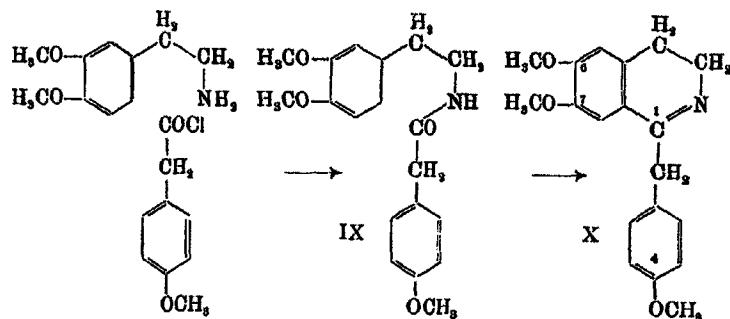
Somit darf man für Coelaurin eine der folgenden Konstitutionsformeln in Betracht ziehen:

¹⁾ Journ. of Pharm. Soc. of Japan. 54B, 860—863 (1927); Chem. Zentralbl. 1928, I, 888—884.



Synthese des Tetramethyloclaurimethins

Durch analoge Reihe von Reaktionen, mittels deren A. Pictet und M. Finkelstein¹⁾ von 8,4-Dimethoxyphenyläthylamin (Homoveratrylamin) und Homoveratrumsäurechlorid ausgehend, 1-(3', 4'-Dimethoxybenzyl)-6,7-dimethoxydihydroisochinolin erzielt hatten, durfte man hoffen, aus Homoveratrylamin und p-Methoxyphenylessigsäurechlorid 1-(4'-Methoxybenzyl)-6,7-dimethoxydihydroisochinolin zu gewinnen.



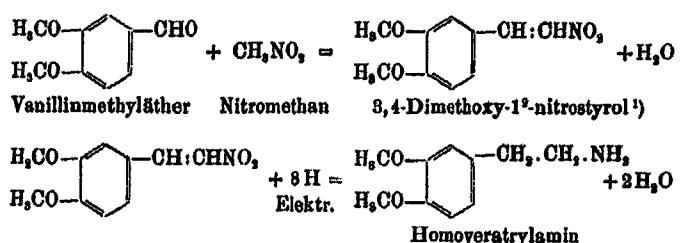
p-Methoxyphenylessigsäure wurde bereits vor längerer Zeit von Cannizzaro²⁾ aus Anisaldehyd dargestellt; wir führten sie durch Phosphorpentachlorid in ihr Chlorid über.

Anders verhält es sich aber mit dem zweiten Ausgangsmaterial, dem Homoveratrylamin. Seine Gewinnung bereitete

¹⁾ Ber. 42, 1979 (1909).

²⁾ Cannizzaro und Bertagnini, Ann. Chem. 98, 189 (1856); Cannizzaro, Ann. Chem. 117, 248 (1861).

uns ziemlich große Schwierigkeiten. Nach zahlreichen vergeblichen Versuchen, es aus Vanillinmethylether darzustellen, führte uns endlich folgender Weg zum Ziel:



Das so gewonnene Homoveratrylamin wird mit dem p-Methoxyphenylsäurechlorid in alkalischer Lösung zusammengebracht, wobei 4'-Methoxybenzylhomoveratrylamin (IX) als schön krystallisierende Verbindung entsteht. Farblose Krystallnadelbüschel vom Schmp. 123,5°. Das letztere wird alsdann, in Toluol gelöst, mit Phosphoroxychlorid behandelt. Die Wasserabspaltung erfolgt sehr leicht unter Bildung einer Base, 1-(4'-Methoxybenzyl)-6,7-dimethoxydihydroisochinolin (X).

Bei der katalytischen Reduktion von 1-(4'-Methoxybenzyl)-6,7-dimethoxydihydroisochinolinchlorhydrat mit Palladium-Tierkohle in der Wärme werden zwei Atome Wasserstoff mit Leichtigkeit aufgenommen. Bei 175° beginnt das Chlorhydrat des 1-(4'-Methoxybenzyl)-6,7-dimethoxytetrahydroisochinolins zu sintern und schmilzt bei 182°. Das Methylmethylsulfat bildet farblose Krystallnadeln vom Schmp. 175°.

So ist das racemische Dimethylcooclaurin rein synthetisch dargestellt. Wir kamen noch einen Schritt weiter zur Methylenbase; dadurch gelang es uns, dem C₁-Kohlenstoffatom den asymmetrischen Charakter zu nehmen.

Wird das Methylmethylsulfat des 1-(4'-Methoxybenzyl)-6,7-dimethoxy-tetrahydro-isochinolins dem Hofmannschen Abbau unterworfen, so entsteht eine Methylenbase. Das Chlorhydrat C₃₁H₂₇O₈N.HCl bildet farblose Krystallnadeln vom Schmelzpunkt 228,5—229°.

¹⁾ Journ. of Pharm. Soc. of Japan 519, 447 (1925).

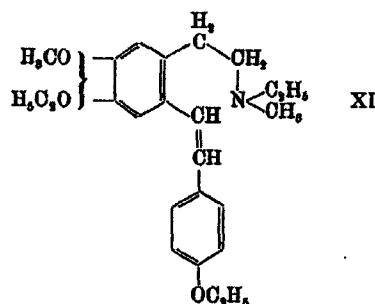
Die Mischprobe dieses Chlorhydrats mit dem aus Tetramethylcoclaurinmethin (Schmp. 228,5–229°) zeigt keine Schmelzpunktsdepression.

Triäthylcoclaurin und dessen Abbau

Ob die Konstitutionsformel des Coclaurins VII oder VIII ist, ist nun die einzige noch offene Frage. Um sie zu beantworten, unternahmen wir aufs neue den Abbau des Triäthylcoclaurins.

Läßt man auf Coclaurin bei Gegenwart von Kaliumhydroxyd Bromäthyl einwirken, so erhält man Triäthylcoclaurin. Das Hydrochlorid $C_{33}H_{51}O_3N \cdot HCl$ bildet weiße Krystalle vom Schmp. 162°, das Methylmethsulfat farblose Krystallnadeln (aus Wasser) vom Schmp. 122°.

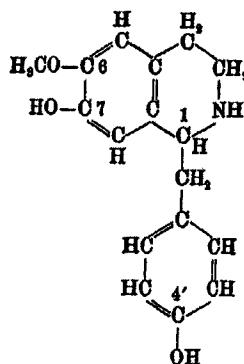
Die durch Zersetzung des Triäthylcoclaurin-methylmethsulfats mit Ätzalkali erhaltene Methinbase zeigt keine optische Aktivität, wonach ihr die Konstitution XI zukommt.



Wird die Base (XI) in acetonisch-wässriger Lösung mit Kaliumpermanganat in der Kälte oxydiert, so erhält man p-Äthoxybenzoësäure und eine Aminosäure. Durch Zersetzung des Methylmethsulfats dieser Aminosäure mit Kaliumhydroxyd erhält man Äthyldimethylamin und Äthoxy-methoxy-vinylbenzoësäure, $C_{12}H_{14}O_4$ (farblose Krystallnadeln oder Krystallkörner vom Schmp. 165°). Durch katalytische Reduktion unter Anwendung von Palladium-Kohle gelangt man zur Äthoxy-methoxy-äthylbenzoësäure, $C_{13}H_{16}O_4$; farblose Prismen vom Schmp. 137,5–138,5°. Die Mischprobe mit synthetisch dar-

gestellter 3-Äthoxy-4-methoxy-6-äthylbenzoësäure (Schmp. 137,5°) ergab keine Schmelzpunktsdepression.

Coclaurin muß also als ein Benzyl-tetrahydroisochinolin-alkaloid angesprochen werden, das sich von den im Opium entdeckten Alkaloiden, Papaverin, Laudanin usw., insofern unterscheidet, als es Nor-Stickstoff, freie Phenol- und eine Methoxylgruppe enthält, und dem die folgende Formel eines „4'-Oxybenzyl - 6 - methoxy - 7 - oxytetrahydroisochinolins“ zu-kommt:

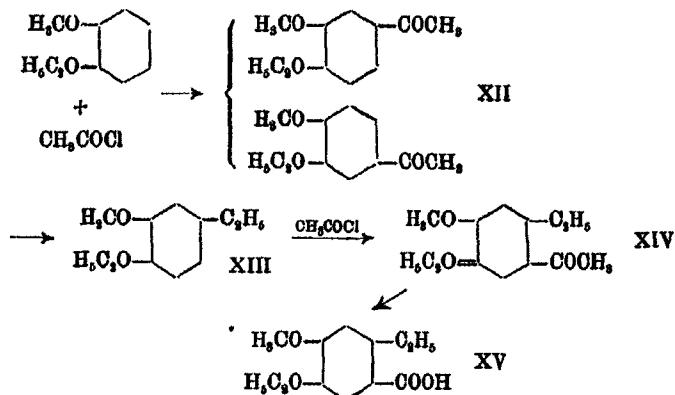


Synthese der 3-Äthoxy-4-methoxy-6-äthylbenzoësäure

Diese Säure ist bisher nicht beschrieben. Durch Einwirkung von 1 Mol Acetylchlorid auf 1 Mol Guajacoläthyläther werden zwei Acetylderivate erhalten. Da das Produkt vom Schmp. 79° bei der Oxydation 4-Äthoxy-5-methoxy-benzoësäure liefert, so muß es die Konstitution XII besitzen,

Die Substanz (XII) geht durch Reduktion mit Zinkamalgam in 4-Äthoxy-5-methoxy-1-äthylbenzol (XIII) vom Sdp._g 95° über, das durch Friedel-Craftsche Synthese mit Acetylchlorid 3-Äthoxy-4-methoxy-6-äthylacetophenon (XIV), Schmp. 50°, liefert. Durch Behandlung desselben mit Natriumhypojodid geht es in 3-Äthoxy-4-methoxy-6-äthylbenzoësäure (XV über.¹⁾

¹⁾ Journ. of Pharm. Soc. of Japan 548, 860—863 (1927); Chem. Zentralbl. 1928, I, 888—884.



3 - Äthoxy - 4 - methoxy - 6 - äthylbenzoësäure (XV): Farbloses Krystallpulver; Schmp. 137,5°. Die Mischprobe dieses Produktes mit dem Abbauprodukte des Triäthylcoclaurins vom Schmp. 137,5—138,5° zeigte keine Schmelzpunktsdepression.

Beschreibung der Versuche

1. Verarbeitung des Rohmaterials auf Coclaurin

Das Material für unsere Untersuchungen ist uns als Alkohol-extrakt von Shionogi & Co., Osaka, Japan, in liebenswürdiger Weise kostenlos geliefert worden, wofür wir der genannten Firma zu großem Dank verpflichtet sind.

Ungefähr 15 kg von *Cocculus laurifolius*, D.C., wurden dreimal mit der fünffachen Menge 90 prozent. Alkohols 24 Stdn. lang digeriert. Die gesamten Alkoholauszüge wurden bis zur Extraktidicke eingedampft. Der Extrakt wurde dann mit 5 prozent. Schwefelsäure mehrmals ausgezogen; die erhaltene Lösung wurde mit Natriumcarbonat stark alkalisch gemacht und mit Äther in der Wärme extrahiert. Wurde die ätherische Lösung mit konz. Salzsäure behandelt, so entstand eine kry-stallinische Masse, die mit Chloroform gewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert wurde: Die Substanz bildet farblose Krystallnadeln vom Schmp. 264°. Die Ausbeute beträgt 12 g.

2. Coelaurin

Die aus dem Hydrochlorid gewonnene freie Base schied sich aus Äther oder Methylalkohol in Krystallen aus. Das Alkaloid bildet farblose, viereckige Blättchen vom Schmp. 221°. Es ist unlöslich in Benzol, Toluol und Petroläther, schwer löslich in Chloroform, Äther, kaltem Alkohol und Aceton, ziemlich leicht in Essigester und Äthylformiat, reichlich in heißem Alkohol und Aceton.

$[\alpha]_D^{24} = +0,90^\circ$; $\alpha_D^{24} = +0,01^\circ$ (1 dm-Rohr, 0,1115 g in 10 ccm CH_3OH).

0,1689 g gaben 0,4811 g CO_2 und 0,0995 g H_2O .
0,0995 g „ 4,2 ccm N bei 14° und 756,8 mm.

Berechnet für $\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{O}_5\text{N}$:		Gefunden:
C	71,6	71,7 %
H	6,7	6,8 „
N	4,9	4,9 „

Mol.-Gew.-Bestimmung nach der Siedemethode; CH_3OH ($K = 11,5$)
als Lösungsmittel:

0,8158 g Substanz: Vol. = 25 ccm, Sdp.-Exalt. = 0,05°.

Berechnet für $\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{O}_5\text{N}$:		Gefunden:
M	285,2	290

3. Salz des Coelaurins

Coelaurinchlorhydrat; farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 264°.

0,1870 g gaben 0,0808 g AgCl (nach Carius).

Berechnet für $\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{O}_5\text{N} \cdot \text{HCl}$:		Gefunden:
Cl	11,0	11,0 %

4. Nachweis einzelner Atomgruppen

a) Das Alkaloid zeigt die Liebermannsche Nitrosoreaktion und enthält kein N-Methyl (nach Zeisel).

b) Das Alkaloid löst sich in Ätzalkali leicht auf, und eine wässrige Lösung des Chlorhydrats färbt sich durch Eisenchlorid in der Kälte violett, in der Hitze grün; dagegen wird in alkoholischer Lösung keine Färbung hervorgerufen (Phenolbase).

c). Bestimmung von Methoxylgruppe.

0,2681 g gaben 0,2208 g AgJ (nach Zeisel).

Berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_5\text{N} \cdot \text{OCH}_3$:		Gefunden:
OCH_3	10,9	10,9 %

d) Benzoylierungsversuche.

0,5 g Coclaurin wurden in 21 g 10 prozent. Kalilauge gelöst und in kleinen Portionen unter jedesmaligem Schütteln bis zum Verschwinden des Chloridgeruchs 3,7 g Benzoylchlorid zugesetzt, wobei sich eine feste, kaum gefärbte Masse abscheidet. Nun wurde abfiltriert und das Produkt mit verdünnter Ammoniakflüssigkeit durchgeschüttelt. Zur Reinigung wurde das Produkt aus Amylalkohol und Aceton mehrmals umkristallisiert; farblose Nadelchen, Schmp. 207°. Tribenzoylcoclaurin löst sich ziemlich schwer in Äther und Alkohol, leicht in Aceton, Essigester und Benzol beim Erwärmen, ziemlich leicht in kaltem Chloroform, nicht in Alkali.

0,1010 g gaben 0,2880 g CO₂ und 0,0499 g H₂O.
0,1200 g „ 2,8 ccm N bei 26° und 762,8 mm.

Berechnet für C₁₇H₁₆O₈N.(C₆H₅CO)₃: Gefunden:

C	76,4	76,4 %
H	5,2	5,5 "
N	2,4	2,6 "

e) Acetylierungsversuche.

0,4 g Coclaurin wurden in 16,5 g 20 prozent. Kalilauge gelöst und die Lösung unter beständigem Schütteln und Kühlen mit 4,9 g Essigsäureanhydrid versetzt, wobei sich eine feste, farblose Masse abscheidet. Nach der Reinigung durch Aufstreichen auf eine Tonplatte und Umkristallisieren aus Amylalkohol wurde Triacetylcoclaurin in Form weißer Blättchen vom Schmp. 174,5° erhalten. Es ist in Alkali nicht mehr löslich. Es ist in Methylalkohol, Äthylalkohol und Benzol beim Erwärmen reichlich, in Chloroform, Essigester und Aceton leicht, in Äther schwer löslich.

0,1245 g gaben 0,3071 g CO₂ und 0,0704 g H₂O.
0,1105 g „ 8,6 ccm N bei 26° und 762 mm.

Berechnet für C₁₇H₁₆O₈N.(CH₃CO)₃: Gefunden:

C	67,1	67,2 %
H	6,1	6,8 "
N	8,4	8,6 "

Sowohl Tribenzoyl- wie auch Triacetyl-coclaurin verhalten sich gegen Säuren nicht mehr basisch.

f) Methylierungsversuche.

1,85 g Coclaurin wurden in 20 ccm reinem Methylalkohol suspendiert und eine konz. Ätherische Diazomethanlösung, die aus 12 ccm Nitrosomethylurethan bereitet war, hinzugesetzt. Nach zweitägigem Stehen wurden Äther und Methylalkohol abgedampft. Der erhaltene Rückstand wurde in verdünnter Salzsäure aufgenommen und die Lösung mehrmals mit Äther gewaschen, mit Natronlauge alkalisch gemacht und dann mit Äther ausgezogen. Nach dem Abdestillieren des Äthers wurde der Rückstand aus absolutem Alkohol (mit Tierkohle) umkrystallisiert; Ausbeute 1,18 g. Trimethylcoclaurin bildet farblose, lange Krystallnadeln; Schmp. 202—203°. Es löst sich in kaltem Chloroform und siedendem Alkohol, wenig in Äther, leicht in Methylalkohol beim Erwärmen.

0,0795 g (bei 100° getrocknet) gaben 0,2189 g CO₂ u. 0,0550 g H₂O.

Berechnet für C ₁₇ H ₂₆ O ₃ N.(CH ₃) ₃ :		Gefunden:
C	78,4	78,4 %
H	7,8	7,7 „

Platindoppelsalz. Trimethylcoclaurin wurde mit Salzsäure neutralisiert und der Überschuß an Säure durch Stehenlassen im Vakuumexsiccator über festem Ätzkali entfernt. Das so erhaltene weiße, krystallinische Salz wurde in wenig Wasser gelöst und Platinchloridlösung zugegeben, worauf die Mischung auf ein kleines Volumen eingedampft wurde. Nach dem Abkühlen der Lösung wurden die abgeschiedenen Krystalle abfiltriert und zuerst aus absolutem Alkohol, dann aus Amylalkohol und Chloroform umkrystallisiert. Für die Analyse wurde die Substanz bei 100° getrocknet. Schmelzpunkt der trockenen Substanz 202°.

0,1002 g gaben 0,0188 g Pt.

Berechnet für (C ₁₆ H ₂₄ O ₃ N) ₂ ·2HCl·PtCl ₄ :		Gefunden:
Pt	18,8	18,8 %

Pikrat. Die freie Base wurde in Äther gelöst und mit Pikrinsäure versetzt. Gelbes Krystallpulver aus Alkohol; Schmp. 168°.

0,1185 g gaben 0,2441 g CO₂ und 0,0528 g H₂O.

Berechnet für C ₂₀ H ₂₆ O ₃ N.C ₆ H ₈ O ₇ N ₃ :		Gefunden:
C	56,1	56,2 %
H	5,1	4,9 „

8*

5. Zinkstaubdestillation des Coclaurins

25 g Coclaurin wurden mit 325 g Zinkstaub innig verrieben und in 5 Portionen in einem Verbrennungsrohr unter stetigem Durchleiten von Wasserstoff erhitzt, indem man langsam von einer Seite nach der anderen mit den Flammen fortschritt; dabei ging ein farbloses, allmählich dunkler werdendes Öl (A) unter Entwicklung einer bedeutenden Menge von Gasen über, welch letztere mit verdünnter Salzsäure gewaschen wurden (B).

Ein Kohlenwasserstoff. Bei gut gelungener Operation sammelte sich im vorderen Teile des Rohres ein dicker, bald erstarrender Tropfen, der zum Teil in die Vorlage überging. Der in Äther lösliche Teil der festen Masse wurde durch Sublimation und mehrfache Krystallisation aus Alkohol gereinigt. Der Schmelzpunkt liegt dann bei 188—189° (Krystall C). Die Substanz bildet gelbweiße Blättchen, und zeigt in Alkohol eine schwache blaue Fluorescenz.

Das Destillat A wurde mit Äther versetzt, die ätherische Schicht zuerst mit Salzsäure (D), danach mit Kalilauge (E) mehrmals gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Nach Abdestillieren des Äthers wurde der Rückstand durch Sublimation und Krystallisation aus Alkohol gereinigt und in Form gelblicher Krystalle vom Schmp. 182—183° erhalten. Die Mischprobe dieses Produktes mit dem Krystall C zeigte fast keine Schmelzpunktsdepression, indem das Gemisch bei etwa 185° schmolz. Infolge der ganz geringen Ausbente konnten wir die Substanz leider nicht näher untersuchen.

Ein Amin (I). Die Salzsäurelösung D wurde auf ein kleines Volumen eingedampft und ein Teil davon in ein Gold-doppelsalz verwandelt, das feine, gelbe, nadelförmige Krystalle (aus Wasser) bildete. Bei schnellem Erhitzen schmilzt das Doppelsalz bei 202° unter Zersetzung (der Zersetzungspunkt ist schwankend mit der Geschwindigkeit des Erhitzens).

0,0653 g (bei 105° getrocknet) gaben 0,0286 g Au. Gef. 48,8% Au.
Platindoppelsalz. Oranges Krystallpulver (aus Wasser). Schmp. 205—206° unter Zersetzung.

p-Kresol. Die alkalische Lösung (E) wurde mit verdünnter Schwefelsäure neutralisiert, die dabei ausgeschiedenen Öl-

tröpfchen mit Wasserdampf überdestilliert und das Destillat mit Äther extrahiert. Nach Abdestillieren des Äthers wurde ein farbloses, stark nach Kresol riechendes Öl erhalten. Das im Vakuum über Schwefelsäure getrocknete Produkt stellt ein farbloses Krystall dar, das bei 33° schmilzt. Die wäßrige Lösung gibt, mit Eisenchlorid, eine blaue Färbung.

Da es sich aller Wahrscheinlichkeit nach um eins der Kresole handelte, deren Benzoylverbindungen durch gute Kristallisierungsfähigkeit und scharfen Schmelzpunkt ausgezeichnet sind, so versuchten wir deren Darstellung.

Die Substanz wurde mit überschüssiger 10 prozent. Natronlauge und Benzoylchlorid geschüttelt, bis der Geruch nach Benzoylchlorid verschwunden war. Das Benzoat wurde sodann dem Gemisch durch Schütteln mit Äther entzogen und die Ätherlösung einige Male mit Ammoniakflüssigkeit durchgeschüttelt. Nach Abdestillieren des Äthers wurde der Rückstand aus heißem Alkohol umkristallisiert. Die Substanz hat den Schmp. $70-71^{\circ}$ und zeigte in der Mischprobe mit dem p-Kresolbenzoat (Schmp. $70-71^{\circ}$) keine Depression. Zur Analyse wurde die Substanz im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet.

0,0780 g gaben 0,2116 g CO_2 und 0,0880 g H_2O .

Berechnet für $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_3$:	Gefunden:
C 79,8	79,1 %
H 5,6	5,8 „

Methylamin und Ammoniak. Der Inhalt der Salzsäurevorlage (B) gab nach dem Abdampfen eine krystallinische Masse. Sie wurde durch Auskochen mit absolutem Alkohol in löslichen (F) und in unlöslichen Anteil (G) getrennt.

Die alkoholische Lösung (F) wurde vom Alkohol befreit, der Rückstand in Wasser aufgenommen, mit Natronlauge alkalisch gemacht, dann auf dem Wasserbad destilliert. Das Destillat wurde in einer Salzsäurevorlage aufgenommen und nach dem Eindampfen in das Platindoppelsalz übergeführt. Gelbe hexagonale Tafeln aus Wasser vom Zersetzungsp. $224,5^{\circ}$; schwer löslich in kaltem Wasser, unlöslich in absolutem Alkohol und Äther.

0,0802 g gaben 0,0880 g Pt.

Berechnet für $(\text{CH}_3\text{NH}_2)_2 \cdot 2\text{HCl} \cdot \text{PtCl}_4$:	Gefunden:
Pt 41,4	41,2 %

Golddoppelsalz; hellgelbe Nadeln (aus Wasser); in Wasser leicht, in Alkohol nur schwer löslich; Schmp. 233°.

Chlorhydrat. Das im Vakuum über Schwefelsäure getrocknete Produkt stellt farblose Blättchen dar, die bei 225 bis 226° schmelzen. Unlöslich in Äther und Chloroform.

Das in absolutem Alkohol unlösliche Chlorid (G, NH₄Cl) wurde nun in Wasser gelöst und als Platindoppelsalz identifiziert.

0,1228 g gaben 0,0586 g Pt.

Berechnet für (NH₄Cl)₂·PtCl₆:

Pt 44,0

Gefunden:

43,9 %

6. Hofmannscher Abbau durch erschöpfende Methylierung

a) Darstellung des Tetramethylcoclaurinmethsulfates

5 g Coclaurin wurden in einer enghalsigen Glasetopf-Flasche in 55 g 10 prozent. Kalilauge gelöst, und in kleinen Portionen unter jedesmaligem Schütteln 18,5 g Dimethylsulfat zugesetzt. Zur Vollendung der Reaktion und zur Zerstörung von etwa noch vorhandenem Dimethylsulfat wurde zwei Stunden lang unter beständigem Umrühren auf dem Wasserbad erwärmt. Die erhaltene klare Flüssigkeit wurde mit Natriumcarbonat neutralisiert, abfiltriert und mit Chloroform geschüttelt. Der nach dem Abdampfen des Chloroforms verbleibende Rückstand bildete, aus Essigester umkristallisiert, farblose Nadeln vom Schmp. 175°; löslich in Wasser, Chloroform, heißem Alkohol und Essigester, unlöslich in Äther. Die Ausbeute beträgt 7 g.

b) Darstellung des Tetramethylcoclaurimethins aus Tetramethylcoclaurinmethsulfat

Um zu sehen, ob sich diese Verbindung nach A. W. Hofmann aufspalten ließe, kochten wir 3 g Tetramethylcoclaurinmethsulfat in 45 ccm Wasser mit 45 g 30 prozent. Kalilauge etwa eine Stunde. Dabei schieden sich dunkle Flocken ab, die sich zusammenballten und als eine dicke Olschicht obenauf schwammen, sie ließ sich größtenteils in Äther aufnehmen. Der ätherische Auszug wurde über das Chlorhydrat gereinigt; Ausbeute an Chlorhydrat 1,5 g.

Freie Base. Das im Vakuum über Ätzkali getrocknete Produkt stellt farblose Nadeln dar, die bei 82° schmelzen; farblose Krystallnadeln aus Alkohol vom Schmp. 86° . Leicht löslich in Äther, Methylalkohol, Chloroform, löslich in Äthylalkohol, Aceton, Benzol, Toluol, aber schwer in Petroläther.

$$\alpha_D^1 = \pm 0^{\circ} \text{ (1 dm-Rohr, 0,2700 g in 10 ccm Methylalkohol).}$$

Chlorhydrat. In eine getrocknete Ätherlösung des Amins wurde getrockneter Chlorwasserstoff eingeleitet; dünne, lange seidenartige Krystalle vom Schmp. $228,5-229^{\circ}$.

$$\alpha_D^1 = \pm 0^{\circ} \text{ (1 dm-Rohr, 0,2276 g in 10 ccm Wasser).}$$

[0,1060 g (bei 110° getrocknet) geben 0,0402 g AgCl.

Berechnet für $C_{21}H_{32}O_8N \cdot HCl$:	Gefunden:
Cl 9,4	9,4 %

Goldchlorid wird sofort reduziert.

Platindoppelsalz. Es wurde dargestellt durch Zufügen von Platinchloridlösung in geringem Überschuß zu der Salzsäurelösung der Base; orange Krystallpulver vom Schmp. 202° unter Zersetzung.

$$0,0928 \text{ g (bei } 110^{\circ} \text{ getrocknet) geben } 0,0166 \text{ g Pt.}$$

Berechnet für $(C_{21}H_{32}O_8N)_2 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4$:	Gefunden:
Pt 17,9	17,9 %

c) Abbau des Tetramethylcoclaurinmethiniummethsulfats

1 g Tetramethylcoclaurinmethinium in 25 g Wasser wurde mit 0,7 g Dimethylschwefelsäure versetzt und das Gemisch längere Zeit geschüttelt; darauf wurden 25 g 40 prozent Kalilauge hinzugesetzt. Das Gemisch wurde 4 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt und nach dem Erkalten wiederholt mit Äther kräftig durchgeschüttelt (A).

Während der Erwärmung entwich eine bedeutende Menge Gas, das in verdünnter Salzsäure aufgefangen wurde (B).

Die Ätherlösung (A) wurde mit Natriumsulfat entwässert, dann mit 1 ccm Alkohol versetzt und bis auf ein geringes Volumen eingedampft; dabei schieden sich bei 79° schmelzende Krystallnadeln ab. Die Ausbeute beträgt 0,7 g. Das Produkt ist rein genug und bedurfte keiner weiteren Umkristallisation.

Es ist fast unlöslich in Wasser, in Äthyl-, Methylalkohol und Petroläther in der Wärme leicht löslich, in Äther leicht löslich.

0,0877 g (im Vakuum getrocknet) geben 0,2471 g CO₂ u. 0,0511 g H₂O.
0,0885 g geben 0,1991 g AgJ (nach Zeisel).

Berechnet für C ₁₉ H ₃₀ O ₃ :	Gefunden:
C 77,0	76,8 %
H 6,7	6,6 "
8HCH ₃ 81,4	81,6 "

Die saure Flüssigkeit (B) wurde bis auf ein kleines Volum eingedampft und ein Teil derselben in Golddoppelsalz verwandelt; goldgelbe, monoklin-prismatische Krystalle, die zu federfahnensartigen Aggregaten zusammengelagert sind. Zersetzungspunkt 245°.

0,0874 g geben 0,0481 g Au.

Berechnet für (CH ₃) ₂ N·HCl·AuCl ₃ :	Gefunden:
Au 49,4	49,3 %

Das Chlorhydrat bildet farblose hygroskopische Krystalle.

7. Die Oxydation des stickstofffreien Körpers

1 g der Des-N-Substanz C₁₉H₃₀O₃ wurde in 100 g Aceton gelöst, mit einer Kältemischung abgekühlt und mit 100 ccm 2 prozent. Kaliumpermanganatlösung in kleinen Portionen unter beständigem Rühren versetzt, wobei jedesmal die völlige Entfärbung der Lösung abgewartet wurde.

Der im Reaktionsgemisch ausgeschiedene Braunstein wurde auf einem Filter gesammelt; der Niederschlag wurde zuerst mit verdünnter Kalilauge, dann mit Aceton ausgewaschen. Die vereinigten Filtrate wurden vom Aceton befreit und mit Äther ausgewaschen (A). Den Rückstand zieht man nach dem Ansäuern wieder mit Äther aus, die ätherische Lösung wurde über Natriumsulfat getrocknet, mit Tierkohle entfärbt und auf ein kleines Volumen eingeengt. Dabei krystallisierten die Säuren in kleinen Nadeln aus, die durch Auskochen mit Chloroform in einem löslichen (B) und in einem unlöslichen Anteil (C) getrennt wurden.

Die chloroformische Lösung wurde zur Krystallisation eingedampft; die erhaltene Säure bildet, aus Chloroform umkrystallisiert, farblose Nadeln vom Schmp. 183—184°. Die

Mischprobe dieser Säure mit Anissäure, Schmp. 188—184°, zeigte keine Schmelzpunktsdepression.

0,0987 g gaben 0,2177 g CO₂ und 0,0456 g H₂O.
0,0820 g „ 0,1262 g AgJ (nach Zeisel).

Berechnet für C ₈ H ₈ O ₅ :		Gefunden:
C	68,3	68,4 %
H	5,2	5,4 „
OCH ₃	20,4	20,4 „

Der in Chloroform unlösliche Anteil (C) wurde in wenig Wasser aufgenommen, und die Lösung mit Phenylhydrazin versetzt, wobei sich farblose Krystalle abschieden, die mit Wasser gut gewaschen, einen Schmp. 184° zeigte. Die Mischprobe dieses Produktes mit dem Phenylhydrazinsalz von Oxalsäure, Schmp. 184°, zeigte keine Schmelzpunktsdepression.

Das Filtrat von Phenylhydrazinsalz der Oxalsäure wurde mit Natronlauge alkalisch gemacht, mit Äther gewaschen und nach Ansäuern der Lösung wurde wieder mit Äther erschöpft. Der Ätherauszug zeigt mit Phenol und Schwefelsäure eine Phenolphthaleinreaktion und mit Resorcin eine Fluoreszenzreaktion. Wegen der ganz geringen Ausbeute ist die Substanz nicht näher untersucht.

Die ätherische Lösung (A) gab nach dem Eindampfen eine krystallinische Masse. Die Oxydation dieser Substanz mit Kaliumpermanganat führte zu drei verschiedenen Säuren: 1. Anissäure, 2. Oxalsäure und 3. eine noch nicht in reiner Form isolierte Substanz, die wahrscheinlich eine phthalsäure-artige Dicarbonsäure ist.

8. Die Oxydation des Tetramethylcoclaurinmethins

1 g Tetramethylcoclaurinmethinchlorhydrat wurde in 50 ccm Wasser unter Zugabe von 100 ccm Aceton gelöst. Hierauf wurde 235 ccm 0,5 prozent. Kaliumpermanganatlösung (entspr. 4,2 Sauerstoffatomen) in kleinen Portionen unter beständigem Rühren bei —5—0° zugesetzt. Dann wurde der ausgeschiedene Braunstein durch Einleiten von Schwefeldioxyd in Lösung gebracht und diese mit Äther erschöpft.

Die vereinigten Extrakte wogen nach dem Abdestillieren des Äthers 0,4 g. Zur Reinigung wurden sie nach Lösen in

verd. Natronlauge mit Äther ausgewaschen und die wässrige Lösung nach dem Ansäuern wieder mit Äther extrahiert.

Die so erhaltene Säure wurde aus Chloroform krystallisiert; bei 183—184° schmelzende Krystallnadeln. Ausbeute 0,3 g. Der Mischschmelzpunkt mit synthetischer Anissäure (Schmp. 183—184°) blieb unverändert.

Die wässrige Schicht wurde mit Natriumcarbonat alkalisch gemacht, filtriert, im Vakuum bis auf etwa 50 ccm eingedampft, und mit verdünnter Schwefelsäure neutralisiert. Die Lösung, die die Dimethylaminoalphylsäure enthalten muß, konnte direkt zur Darstellung des folgenden Methylmethsulfat verwendet werden.

9. Abbau der Aminosäure zum stickstofffreien Körper

Die wässrige Lösung der Aminosäure wurde mit 5 ccm Dimethylsulfat 1 Stunde lang kräftig durchgeschüttelt, dann mit 25 g Ätzalkali versetzt und 2 Stunden lang auf dem Wasserbade erwärmt.

Während dieser Operation entwickelte eine bedeutende Menge Gas, das von verdünnter Salzsäure aufgefangen wurde (A).

Die alkalische Lösung wurde mit Wasser auf 500 ccm verdünnt, mit Salzsäure neutralisiert, mit Chloroform extrahiert und der Chloroformauszug zur Krystallisation eingedampft. Die Substanz bildet farblose Krystallnadeln vom Schmp. 184°. Sie löst sich in Chloroform, leicht in warmem Äther und Aceton.

0,0597 g gaben 0,1388 g CO₂ und 0,0309 g H₂O.

Berechnet für C ₁₁ H ₁₃ O ₄ (Dimethoxy-vinylbenzoësäure)		Gefunden:
C	68,5	68,4 %
H	5,8	5,8 „

Die salzaure Flüssigkeit (A) wurde eingedampft und ein Teil davon in das Golddoppelsalz übergeführt. Goldgelbe, monoklinprismatische Krystalle (aus Wasser), die zu federfahnennartigen Aggregaten zusammengelagert sind. Bei schnellem Erhitzen schmilzt das Doppelsalz bei 245° unter vollständiger Zersetzung.

0,0382 g gaben 0,0418 g Au.

Berechnet für (CH ₃) ₂ N.HCl.AuCl ₄ :	Gefunden:
Au	49,4

10. Katalytische Reduktion der Dimethoxy-vinyl-benzoësäure

Eine Lösung von 0,2 g Dimethoxy-vinyl-benzoësäure in 20 ccm Aceton wurde unter Zusatz von 10 ccm einer 0,1 prozent. Palladiumchlorürösung und einer geringen Menge aktiver Kohle in der Wasserstoffatmosphäre geschüttelt, wobei etwa 20 ccm Wasserstoff (etwa 2 Mol) innerhalb 15 Min. absorbiert wurden.

Nach beendigter Hydrierung wurde vom Katalysator abfiltriert und das Aceton aus dem Filtrat unter vermindertem Druck abdestilliert; es blieben farblose Krystalle zurück, die einmal aus Wasser umkristallisiert wurden. Ausbeute 0,14 g. Die Substanz bildet farblose Krystallnadeln vom Schmp. 142 bis 143°; schwer löslich in kaltem, löslich in siedendem Wasser, Äther und Alkohol, leicht löslich in Chloroform und Aceton. Der Mischschmelzpunkt mit synthetischem 3,4-Dimethoxy-6-äthylbenzoësäure (Schmp. 142°) lag bei 142—143°.

0,0690 g gaben 0,1587 g CO₂ und 0,0421 g H₂O.

Berechnet für C ₁₁ H ₁₄ O ₄ :	Gefunden:
C 62,8	62,7 %
H 6,7	6,8 "

11. Synthese des Tetramethylcoclaurinmethins

p-Methoxyphenylessigsäurechlorid

4,55 g p-Methoxyphenylessigsäure wurden in 25 ccm trockenem Chloroform gelöst und in einem Destillierkolben mit 5,7 g Phosphorpentachlorid versetzt. Die Reaktion erfolgte schon in der Kälte. Wir begnügten uns für die folgenden Operationen damit, von dem Reaktionsgemisch Chloroform und Phosphoroxychlorid unter vermindertem Druck auf dem Wasserbade abzudestillieren und verwendeten das zurückbleibende Chlorid ohne weitere Reinigung.

3,4-Dimethoxy-1²-nitrostyrol

Eine Lösung aus 25 g Vanillinmethyläther, 9,2 g Nitromethan und 60 g Alkohol wurden mit einer Lösung von 14 g Ätzkali in 30 g Methylalkohol unter Eiskühlung versetzt und nach einer halben Stunde in verdünnte Salzsäure gegossen. Die Ausbeute an roher Substanz beträgt 25 g.

Die Substanz bildet gelbe Krystalle (aus Alkohol) vom Schmp. 142°.

Homoveratrylamin

Die Reduktion des oben genannten Nitrostyrols geschah elektrolytisch mit Elektroden aus Bleiplatten nebst Ton-dia-phragma. Zunächst wurde der Anodenraum mit 20 prozent. Schwefelsäure beschickt und in den Kathodenraum eine Mischung von 100 ccm 5 prozent. Salzsäure und 20 ccm Alkohol gegeben. Dann wurde auf 65° erwärmt, der Rührer im Kathodenraum in Gang gebracht und der Strom eingeschaltet, wobei N.D. auf 5 Amp. (etwa 12 Volt) reguliert wurde. Dann trug man die alkoholische Lösung von 5 g 3,4-Dimethoxy-1^o-nitrostyrol portionsweise ein. Man bedurfte etwa 2,5—3 Stunden, um die Reduktion zu vollenden.

Nun wurde die Kathodenflüssigkeit mit Äther ausgewaschen, auf ein kleines Volum eingedampft und nach starkem Alkalisieren mit Natronlauge die ausgeschiedene Base ausgeäthert. Die Ausbeute an freiem Amin beträgt 8—8,5 g.

Platindoppelsalz. Zersetzungsp. 196°. [Vgl. Ber. 24, 1906 (1906)].

4'-Methoxybenzylhomoveratrylamin

4,5 g Homoveratrylamin wurden mit 30 ccm 10 prozent. Kalilauge versetzt und mit 5 g des oben beschriebenen p-Methoxyphenylessigsäurechlorids längere Zeit unter Eiskühlung kräftig durchgeschüttelt. Das sich anfangs ölig abscheidende Reaktionsprodukt verwandelte sich allmählich in eine feste, weiße Masse. Es wurde filtriert, mit Äther gewaschen und durch Umkristallisieren aus Alkohol gereinigt. Die Ausbeute beträgt 6,5 g. Es bildet farblose Büscheln aus Krystallnadeln vom Schmp. 123,5°; unlöslich in Äther, leicht löslich in Chloroform, in Alkohol und Benzol, leicht in der Wärme, in der Kälte aber nur wenig löslich.

0,0976 g gaben 0,2469 g CO₂ und 0,0606 g H₂O.

Berechnet für C ₁₉ H ₂₈ O ₄ N:		Gefunden:
C	69,3	69,0 %
H	7,0	6,9 „

1-(4'-Methoxybenzyl)-6,7-dimethoxydihydroisochinolin

Chlorhydrat. 3 g 4'-Methoxybenzylhomoveratrylamin wurden in 15 g Toluol gelöst und die Lösung eine Stunde

lang auf dem Sandbade mit 10 g Phosphoroxychlorid gekocht. Nach dem Erkalten wurde die erhaltene Lösung mit Petroläther versetzt, wobei sich die gebildete Base als Chlorhydrat am Boden des Gefäßes abscheidet. Nach gründlichem Waschen mit Petroläther wurde das Chlorhydrat aus Alkohol umkristallisiert. Ausbeute 2,7 g. Es bildet farblose Krystallnadeln. Zur Analyse wurde die Substanz bei 85° getrocknet.

0,0988 g gaben 0,0365 g AgCl.

Berechnet für $C_{19}H_{21}O_8N \cdot HCl \cdot H_2O$:	Gefunden:
Cl 9,7	9,6 %

Um 160° verliert sie Krystallwasser und schmilzt bei 190—191°.

0,0925 g (bei 80° getrocknet) verloren bei 110° 0,0047 g.

Berechnet für $C_{19}H_{21}O_8N \cdot HCl \cdot H_2O$:	Gefunden:
H ₂ O 4,9	5,1 %

Freies Amin. Beim Versetzen der wässrigen Lösung des Chlorhydrats mit Natronlauge scheidet sich die freie Base als schweres Öl aus, das in Äther aufgenommen wurde. Beim Eindampfen der mit festem Kali getrockneten ätherischen Lösung blieb die Base wieder ölig zurück.

Pikrat. Das Pikrat erhält man als gelben Niederschlag durch Fällen einer Lösung des Chlorhydrats mit pikrinsaurem Natrium. Aus Alkohol krystallisiert es in gelbem, krystallinischem Pulver aus vom Schmp. 177°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Chloroform, in Alkohol in der Wärme leicht löslich, in der Kälte aber nur wenig löslich.

0,0988 g gaben 0,1963 g CO₂ und 0,0396 g H₂O.

Berechnet für $C_{19}H_{21}O_8N \cdot C_6H_5O_7N_3$:	Gefunden:
C 55,5	55,8 %
H 4,5	4,6 „

Jodmethyle. Das Chlorhydrat wurde in bekannter Weise zunächst in das Methylmethsulfat übergeführt, das letztere wurde in Wasser gelöst und mit Jodkalium versetzt; dabei schieden sich reichlich farblose Krystalle aus, die nach dem Abspülen mit Wasser aus Alkohol umkristallisiert wurden; farblose Prismen vom Schmp. 224°. Für die Analyse wurde es im Exsiccator bis zum konstanten Gewicht getrocknet.

0,0889 g gaben 0,0488 g AgJ (nach Carius).
 Berechnet für $C_{10}H_{11}O_5N \cdot CH_3J$: Gefunden:
 J 28,0 28,2 %

**1-(4'-Methoxybenzyl)-6,7-dimethoxytetrahydro-
isoquinolin**

1 g 1-(4'-Methoxybenzyl)-6,7-dimethoxydihydroisoquinolin-chlorhydrat wurde in 200 ccm Wasser gelöst und unter Zusatz von 50 ccm einer 0,1 prozent. Palladiumchloridlösung und einer geringen Menge aktiver Kohle in der Wasserstoffatmosphäre in der Wärme geschüttelt, wobei etwa 60 ccm Wasserstoff absorbiert wurden.

Die Flüssigkeit wurde dann vom Katalysator abfiltriert, mit Natronlauge alkalisch gemacht und mit Äther extrahiert. Die ätherische Lösung wurde mit Alkohol versetzt und mit konz. Salzsäure neutralisiert, wobei sich ein flockiges, weißes Chlorhydrat abschied. Ausbeute 0,7 g. Bei 175° beginnt das Chlorhydrat zu sintern und schmilzt bei 182°. Es zeigt die Liebermannsche Nitrosoreaktion.

**N-Methyl-1-(4'-methoxybenzyl)-6,7-dimethoxytetra-
hydroisoquinolinmethylmethsulfat**

0,5 g der im vorstehenden beschriebenen Verbindung wurden in 10 ccm Wasser gelöst, mit 0,5 g Natriumhydroxyd und 2 g Dimethylsulfat versetzt und 1½ Stunden lang kräftig geschüttelt. Die Flüssigkeit wurde dann mit Natriumcarbonat neutralisiert, mit Äther ausgewaschen und mit Chloroform extrahiert. Die Chloroformschicht wurde mit Natriumsulfat entwässert, unter Zusatz von 1 ccm Alkohol auf ein kleines Volumen eingedampft. Die so erhaltene Verbindung war nahezu rein und wurde durch einmaliges Umkristallisieren aus Essigester und absolutem Alkohol (10:1) völlig gereinigt. Farblose Krystallnadeln vom Schmp. 175°. Ausbeute etwa 0,4 g.

Golddoppelsalz des Chlormethylats. Es wurde dargestellt durch Zufügen von Goldchloridlösung in geringem Überschuß zu der wäßrigen Salzsäurelösung des Methylmethsulfats. Gelbe Krystalle aus Alkohol. Zersetzungsp. 174°.

0,0964 g gaben 0,0278 g Au.
 Berechnet für $C_{10}H_{11}O_5N \cdot CH_3Cl \cdot AuCl_4$: Gefunden:
 Au 28,9 28,8 %

**Abbau des N-Methyl-1-(4'-methoxybenzyl)-
6,7-dimethoxytetrahydroisoquinolinmethylmethsulfats**

0,8 g Methylmethsulfat wurden mit 8 ccm 30 prozent. Kalilauge eine Stunde lang auf dem Wasserbade erwärmt; dabei fiel ein schweres Öl zu Boden, das in Äther aufgenommen wurde. Aus der getrockneten Ätherlösung wurde durch trockenen Chlorwasserstoff das Chlorhydrat in farblosen Krystallnadeln abgeschieden. Das Chlorhydrat zeigte den Schmp. 228,5—229°, und zeigte in einer Mischprobe mit dem Tetramethylcoclaurinmethinchlorhydrat (Schmp. 228,5—229°) keine Depression.

0,0796 g gaben 0,0800 g AgCl.

Berechnet für C ₂₁ H ₂₇ O ₈ N.HCl:	Gefunden:
Cl 9,4	9,3 %

12. Triäthylcoclaurin

6 g Coclaurin wurden in 32 ccm 25 prozent. Kalilauge gelöst und die Lösung unter vermindertem Druck in Wasserstoffatmosphäre auf dem Wasserbade verdampft. Das so erhaltene trockene Kaliumsalz wurde in einem Kolben mit 10 ccm absolutem Alkohol übergossen und mit 20 g Bromäthyl 2 Stunden lang unter Rückfluß gekocht. Dann wurde die Flüssigkeit unter vermindertem Druck unter Einleiten von Wasserstoff eingedampft und mit Äther geschüttelt. Das gebildete Äthyl-derivat, das nach Waschen der Ätherschicht mit Wasser und dem Abdestillieren des Äthers über das Chlorhydrat gereinigt war, wurde mit Natronlauge freigemacht und mit Äther geschüttelt. Beim Eindampfen der mit Natriumsulfat getrockneten ätherischen Lösung blieb die Base stets als Öl zurück, das in keiner Weise zum Krystallisieren gebracht werden konnte. Die Ausbeute beträgt etwa 6 g.

Triäthylcoclaurinchlorhydrat. Aus einer getrockneten Ätherlösung der Base wurde durch trockenen Chlorwasserstoff das Salz als ein flockiger, weißer Niederschlag erhalten; Schmp. 162°.

$[\alpha]_D^{\circ} = +0,66^\circ$; $\alpha_D = +0,01^\circ$ (0,1510 g Subst. in 10 ccm Wasser gelöst, $l = 1$ dm, $t = 29^\circ$).

0,1720 g (bei 100° getrocknet) gaben 0,0628 g AgCl.

Berechnet für C ₂₅ H ₃₁ O ₈ N.HCl:	Gefunden:
Cl 8,74	8,95 %

Platin doppelsalz. Gelbe kleine Nadeln aus Wasser.
Schmp. 130—131°, zersetzt sich von 147° an.

0,3407 g (bei 100° getrocknet) geben 0,0405 g Pt.
Berechnet für $(C_{22}H_{31}O_3N)_2 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4$: Gefunden:
Pt 17,0 16,8 %

Methylmethsulfat. Zur Darstellung wurden 4 g Chlorhydrat in 80 ccm Wasser gelöst, mit Natronlauge neutralisiert und mit 10 ccm Dimethylsulfat etwa eine Stunde lang kräftig durchgeschüttelt. Die Verbindung bildet farblose Krystallnadeln aus Wasser, die bei 122° schmelzen. Die Ausbeute war fast quantitativ.

Platin doppelsalz des Chlormethylats. Es wurde dargestellt durch Zusetzen von Platinchloridlösung in geringem Überschuß zu der wäßrigen salzsauren Lösung des Methylmethsulfats. Gelber kryst. Niederschlag, der bei 175° schmilzt.

0,1088 g (bei 60—70° im Vakuum getrocknet) geben 0,0178 g Pt.
Berechnet für $(C_{22}H_{31}O_3N \cdot CH_3Cl)_2 \cdot PtCl_4$: Gefunden:
Pt 16,8 16,8 %

13. Darstellung des Triäthyl-methylococaurimethins aus Triäthylcoocaurinmethylmethsulfat

4 g Triäthylcoocaurinmethylmethsulfat wurden mit 40 g 80 prozent. Kalilauge 2—3 Stunden lang auf dem Sandbade gekocht. Die erhaltene ölige Base wurde in verdünnter Schwefelsäure aufgenommen, die Lösung mit Äther mehrmals gewaschen, mit Natronlauge alkalisch gemacht und dann mit Essigester extrahiert. Beim Eindampfen der mit Natriumsulfat getrockneten essigätherischen Lösung blieb die Base ölig zurück. Die Ausbeute beträgt etwa 3 g.

Die Substanz löst sich in verdünnter Salzsäure nicht, wohl aber in verdünnter Schwefelsäure leicht auf.

$\alpha_D^{25} = \pm 0^\circ$ (1 dm-Rohr, 0,2891 g in 10 ccm absolutem Alkohol).

Die so gewonnene Methinbase wurde sofort weiter verarbeitet, ohne analysiert zu sein.

14. Die Oxydation des Triäthyl-methylococaurimethins

1 g Triäthyl-methylococaurimethin wurde in wenig verdünnter Schwefelsäure gelöst, mit so viel Kalilauge versetzt,

daß gerade eine schwache Trübung eintrat, und dann mit 50 ccm Wasser und 100 ccm Aceton verdünnt.

Hierauf wurden 280 ccm 0,5 prozent. Kaliumpermanganatlösung unter Umrühren und dauernder Kühlung (mit Kältemischung) portionsweise im Laufe von etwa 2 Stunden eingesetzt.

Nun wurde der ausgeschiedene Braunstein durch Einleiten von Schwefeldioxyd in Lösung (A) gebracht und diese mit Äther extrahiert. Die Ätherextrakte wogen nach dem Abdestillieren des Äthers 0,36 g.

Der Ätherrückstand, der außer p-Äthoxybenzoësäure noch wenig p-Äthoxybenzaldehyd enthielt, wurde mit Natriumbisulfatlösung behandelt, damit der letztere beim Schütteln mit Äther in der wäßrigen Lösung zurückbleiben konnte.

Die Säure wurde nach dem Entfernen des Äthers aus Alkohol krystallisiert und bildete farblose, bei 198—199° schmelzende, lange Krystallplatten. Ihr Mischschmelzpunkt mit synthetischer p-Äthoxybenzoësäure (Schmp. 198—199°) lag unverändert.

0,1135 g gaben 0,2707 g CO₂ und 0,0685 g H₂O.

Berechnet für C ₈ H ₁₀ O ₄ :		Gefunden:
C	65,1	65,1 %
H	6,0	6,2 „

Die wäßrige Lösung (A) wurde mit Natriumcarbonat alkalisch gemacht, filtriert, und auf etwa 50 ccm eingedampft, dann mit verdünnter Schwefelsäure neutralisiert.

15. Der Abbau der Aminosäure zum stickstofffreien Körper

Die neben p-Äthoxybenzoësäure erhaltene Aminosäurelösung wurde mit 10 ccm Dimethylschwefelsäure eine Stunde lang kräftig durchgeschüttelt, dann nach dem Waschen mit Äther mit 30 g Ätzkali 4—5 Stunden lang auf dem Drahtnetze erhitzt; dabei entwich eine bedeutende Menge Gas, das von verdünnter Salzsäure aufgefangen wurde (A).

Die alkalische Lösung wurde nun mit Wasser verdünnt, mit Salzsäure angestäuert und ausgeäthert. Die erhaltene Äthoxymethoxyvinylbenzoësäure bildet farblose Krystallnadeln oder Krystallkörper (aus Chloroform oder Aceton) vom Schmelz-

punkt 165°. Sie ist leicht löslich in Aceton, Chloroform, Essigester, löslich in Äther, Methyl- und Äthylalkohol.

0,0648 g gaben 0,1540 CO₂ und 0,0885 g H₂O.

Berechnet für C ₁₁ H ₁₄ O ₄ :	Gefunden:
C 64,9	64,8 %
H 6,8	6,6 "

Das übergegangene flüchtige Amin wurde als Aurat identifiziert. Dieses ist in heißem Wasser leicht löslich und krystallisiert in farben- und moosartigen Gebilden vom Schmelzpunkt etwa 220°. Die Ergebnisse der Analyse erwies sich als Äthyldimethylamin.

0,1574 g (bei 100° getrocknet) gaben 0,0755 g Au.

Berechnet für C ₄ H ₁₁ N.HCl.AuCl ₅ :	Gefunden:
Au 47,8	48,0 %

16. Katalytische Reduktion der Äthoxy-methoxy-vinylbenzoësäure

0,2 g Äthoxy-methoxy-vinylbenzoësäure wurden wie oben unter (10) beschrieben reduziert, wobei etwa 20 ccm Wasserstoff (etwa 2 Mol) innerhalb 15 Minuten absorbiert wurden.

Die vom Katalysator abfiltrierte Reduktionsflüssigkeit wurde unter verminderter Druck abgedampft. Die erhaltene 3-Äthoxy-4-methoxy-6-äthylbenzoësäure stellt nach dem Umkrystallisieren aus Wasser und Aceton Prismen vom Schmelzpunkt 187,5—188,5° dar; löslich in heißem Wasser, schwer in kaltem, leicht in Aceton und Chloroform, löslich in Alkohol und Äther.

0,0581 g (bei 50—60° im Vakuum getrocknet) gaben 0,1364 g CO₂ und 0,0876 g H₂O.

Berechnet für C ₁₂ H ₁₆ O ₄ :	Gefunden:
C 64,8	64,0 %
H 7,1	7,2 "

Die Mischprobe der Säure mit 3-Äthoxy-4-methoxy-6-äthylbenzoësäure (17) ergab keine Schmelzpunktsdepression.

17. Synthese der 3-Äthoxy-4-methoxy-6-äthylbenzoësäure

(Bearbeitet mit T. Noto und S. Tanaka.)

4-Äthoxy-5-methoxy-acetophenon

20 g Guajacoläthyläther wurden mit 100 g Schwefelkohlenstoff und 12 g Acetylchlorid vermischt und portionsweise unter

Kühlung mit 80 g gepulvertem Eisenchlorid versetzt und schließlich das Ganze 8 Stunden lang in ein Wasserbad von 50° gestellt. Der Schwefelkohlenstoff wurde dann abdestilliert, der Rückstand mit Äther extrahiert und die ätherische Lösung mehrmals mit verdünnter Natronlauge ausgeschüttelt. Nach dem Trocknen mit Natriumsulfat wurde der Äther entfernt und der Rückstand der Destillation unterworfen. Sdp., 188 bis 144°. Ausbeute 70 % der Theorie.

Nach eintägigem Stehen war das Destillat zu einem Kry stallbrei erstarrt, der auf die Nutze abgesogen, möglichst stark abgepreßt und aus Alkohol umkristallisiert wurde. 4-Äthoxy-5-methoxyacetophenon bildet weiße Krystallkörnchen vom Schmp. 79°; leicht löslich in Äther, Chloroform, Benzol und Aceton.

0,1087 g gaben 0,2579 g CO₂ und 0,0692 g H₂O.

Berechnet für C ₁₁ H ₁₄ O ₃ :		Gefunden:
C	68,0	67,8 %
H	7,2	7,5 "

Die Substanz liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat 4-Äthoxy-5-methoxybenzoësäure (farblose Krystallnadeln vom Schmp. 194°).

4-Äthoxy-5-methoxy-1-äthylbenzol¹⁾

40 g granulierte Zink wurden mit 50 ccm einer 5 prozent. wäßrigen Sublimatlösung über eine Nacht amalgamiert und mit 10 g 4-Äthoxy-5-methoxyacetophenon gemischt; hierauf eine durch Verdünnen von 50 ccm 88 prozent. Säure mit 100 ccm Wasser hergestellte Salzsäure hinzugegeben und das Ganze dann 5 Stunden erwärmt. Das Reaktionsprodukt schwamm als farblose Schicht über der sauren Flüssigkeit und wurde mit Wasserdampf überdestilliert. Das Destillat wurde ausgeäthert und der Ätherrückstand unter verminderter Druck destilliert; er siedet bei 95°, 5 mm Druck.

0,1851 g gaben 0,3621 g CO₂ und 0,1111 g H₂O.

Berechnet für C ₁₁ H ₁₆ O ₃ :		Gefunden:
C	73,3	73,1 %
H	8,9	9,1 "

¹⁾ Vgl. E. Clemmensen, Ber. 46, 1888 (1918).

3-Äthoxy-4-methoxy-6-äthylacetophenon

10 g 4-Äthoxy-5-methoxy-1-äthylbenzol und 6 g Acetylchlorid wurden in 50 g Schwefelkohlenstoff gelöst und mit 9 g Eisenchlorid versetzt. Die Verarbeitung der Reaktionsmasse geschah wie üblich.

Durch Umkristallisieren des Reaktionsproduktes aus absolutem Alkohol erhielten wir reines 3-Äthoxy-4-methoxy-6-äthylacetophenon als farblose Krystallnadeln vom Schmp. 50°. Leicht löslich in Äthyl-, Methyl-alkohol, Äther, Benzol, Aceton, Chloroform, Eisessig usw.

0,0740 g gaben 0,1902 g CO₂ und 0,0540 g H₂O.

Berechnet C ₁₅ H ₁₈ O ₂ :		Gefunden:
C	70,8	70,1 %
H	8,1	8,2 "

3-Äthoxy-4-methoxy-6-äthylbenzoësäure¹⁾

3 g 3-Äthoxy-4-methoxy-6-äthylacetophenon wurden in 1000 ccm Wasser heiß gelöst, mit 170 ccm 5 prozent Kalilauge versetzt und nach dem Abkühlen auf 40° mit 15 g fein verriebenem Jod in kleinen Portionen versetzt. Die Jodoformabscheidung erfolgte sofort, und nach dem Eintragen der letzten Menge Jods wurde mit Äther ausgeschüttelt, während die wässrige Schicht mit einem Gemisch von Schwefel und schwefliger Säure versetzt wurde. Die ausgeschiedene Säure zeigte nach Umlösen aus heißem Wasser den Schmp. 137,5°. Farbloses Krystallpulver; löslich in heißem Wasser, schwer löslich in kaltem, leicht löslich in Aceton, Chloroform und Benzol, löslich in Äther und Alkohol.

0,0598 g gaben 0,1395 g CO₂ und 0,0386 g H₂O.

Berechnet für C ₁₂ H ₁₄ O ₄ :		Gefunden:
C	64,8	64,2 %
H	7,1	7,2 "

Die Mischprobe dieser Säure mit der beim Abbau des Triäthylcochlaurins entstandenen Säure vom Schmp. 137,5 bis 138,5° (16) zeigte keine Schmelzpunktsdepression.

¹⁾ Vgl. Arch. der Pharm. 263, 591 (1925).

813-30

Mitteilung aus dem Laboratorium für Lebensmittel- und Gärungsschemie
der Sächs. Technischen Hochschule Dresden und dem Laboratorium der
H. Schlink & Co. A.-G. in Wilhelmsburg a. E.

Beiträge zur Kenntnis des Babassufettes

Von A. Heiduschka und R. Agsten¹⁾

(Eingegangen 18. Januar 1930)

Das Babassufett wird erst seit einigen Jahren in der Margarinefabrikation benutzt. In den großen norddeutschen Öl-mühlen werden jährlich große Mengen Babassukerne geschlagen; das gewonnene Fett wird raffiniert und in der Margarine-fabrikation an Stelle von Cocos- oder Palmkernfett verwendet. Die wachsende wirtschaftliche Bedeutung des neuen Fettes be-ansprucht auch in erhöhtem Maße das Interesse des Nahrungs-mittelchemikers. Außerdem ist in der deutschen Fachliteratur bis jetzt nur eine einzige Originalarbeit²⁾ erschienen, die ver-schiedene physikalische Eigenschaften und chemische Kenn-ziffern dieses Fettes und der aus ihm abgeschiedenen Gesamt-fettsäuren anführt. Auch die ausländische Literatur enthält nur neben botanischen und wirtschaftlichen Angaben die wichti-gsten Konstanten.

Über die Zusammensetzung des Babassufettes war bis jetzt noch nichts Näheres bekannt und die nachfolgenden Unter-suchungen sollen dazu beitragen, die Kenntnis über das Ba-bassufett möglichst zu erweitern.

Auffällig ist, daß die analytischen Befunde beim Babasu-fett Werte ergeben, die denen der zwei wichtigsten Pflanzen-fette der Margarineindustrie, dem Cocosfett und dem Palm-kernfett, sehr ähnlich sind.

¹⁾ R. Agsten ist kurz nach Vollendung dieser Arbeit einem Unfall am 4. Dezember 1927 in Ausübung seines Berufes erlegen. Sein An-denken wird von seinen Lehrern und Mitarbeitern immer treu bewahrt werden.

²⁾ Friedrichs u. Knörr, Z. f. Unters. d. Nahrgs.- u. Genüß-mittel 40, 152 (1920).

Die Babassukerne sind die Fruchtkerne einer in Brasilien heimischen Ölpalme. Zunächst glaubte man, sie sei eine Attaleaart; es stellte sich jedoch heraus, daß sie zu den Orbigniaarten gehört, von denen drei Varietäten vorkommen. Diese Palme wächst im ganzen äquatorialen Brasilien, im westlichen Amazonasgebiet und in Guiana. Im Staate Maranho sind große Gebiete von ihr bedeckt. Die Anzahl der Babassupalmen muß enorm sein und sich auf einige Millionen belaufen. Ihre Zahl läßt sich nicht feststellen, da die Statistiken auch andere Palmen einschließen. Von den verschiedenen brasilianischen Palmen ist die Orbignia die schönste. Sie hat einen 7—20 m hohen Stamm, der bei älteren Exemplaren völlig nackt ist, während er bei den jüngeren oft noch von haftenbleibenden Blattscheiden umhüllt ist. Sie trägt 15—20 dichtgehäufte Blätter, die mit einem filzigen Haarüberzug bedeckt sind. Die Blütenstände tragen 200—600 Früchte, eine Nuß wiegt 140—250 g. Die Früchte, etwa 10 cm lang und 5 cm dick, sollen denen von *Attalea excelsa* Mart. sehr ähnlich sein; aus diesem Grunde glaubte man wohl zunächst, die Babassupalme zu den Attaleaarten zählen zu müssen. Die Babassunuß enthält in einer harten holzigen Schale bis zu vier Kerne, die allerdings nur 9 % vom Gewicht der Nuß ausmachen, jedoch zu zwei Dritteln aus Fett bestehen. Babassufett hat die Eigentümlichkeit, daß bei langsamem, vorsichtigem Erkalten sich im flüssigen Fett zunächst prachtvolle kugelförmige Krystalle bilden, die sich allmählich vergrößern, bis das gesamte Fett erstarrt ist. Die gleiche Eigenschaft zeigen auch Cocosfett und Palmkernfett. Die neutralen Fette (Cocos-, Palmkern- und Babassufett) zeigen diese Eigenschaften meist besonders gut.

Die Babassunüsse werden auch Babasso-, Basuba- oder Coquillennüsse genannt. Der Eingeborenenname Babassu (auch Babacu oder Uanaassu) bedeutet große Frucht. Oft tragen die Nüsse auch nach der Gegend, von der sie stammen, verschiedene Namen: Coco de maccaco, Coco de Palmeira, Coco de rosano, aguacu, guaco usw.

Die Babassupalme wächst wild in den oben erwähnten Gebieten. Die Regierungen der betreffenden Staaten taten sicher wenig, um den Anbau zu heben und die Ausfuhr zu fördern. Hindernd stand auch die harte Fruchtschale einer

größeren Verwendung entgegen, bis es einer nordamerikanischen Firma gelang, eine zweckmäßige Maschine zu konstruieren, die die harte Fruchtschale entfernt. Die Früchte der wildwachsenden *Orbignia* werden von Eingeborenen gesammelt, die Schale wird maschinell entfernt und die Fruchtkerne werden exportiert. Die Kerne wurden zuerst in Amerika und England industriell verwendet. Im Sommer 1919 wurden in Antwerpen größere Mengen als „Noix de Brézil“ angeboten und verkauft. Seit dieser Zeit werden die Babassukerne auch in den kontinentalen Ländern verarbeitet.

Die Kerne enthalten teilweise noch Reste der 4—5 mm dicken Fruchtschale. Die Samen sind mit einem sehr dünnen, braunen, geäderten Häutchen überzogen. Sie sind länglich und an der einen Seite zugespitzt. Ihre charakteristische Form erinnert an einen Birnenschmitz. Man kann deutlich zwei Varietäten unterscheiden: eine breitere Abart, bei der der Winkel des senkrecht zur Längsachse durchschnittenen Kernes ein stumpfer ist, und eine schlankere Abart, bei der dieser Winkel spitz ist. Diese Abart ist die häufigere. Die Kerne sind $3\frac{1}{2}$ bis 5 cm lang und 1,2—2,2 cm breit; ihr Gewicht beträgt $3\frac{1}{2}$ bis 5 g. Das Samenfleisch ist reinweiß, es besitzt einen angenehmen aromatischen Geruch und Geschmack, beide sind dem Palmkernfett und dem Cocosfett ähnlich.

Die Babassukerne bestehen zu zwei Dritteln aus Fett (66,28 bis 67,92 %, bei 7 Versuchen). Sie enthalten wesentlich mehr Fett als die meisten anderen fetthaltigen Samen (Palmkerne beispielsweise 50 %). Sie geben also im Verhältnis zu ihrem Gewicht eine sehr beträchtliche Fettausbeute.

Für die vorliegenden Untersuchungen wurde das Babassufett aus den zerkleinerten Kernen in einer angewärmten Spindelpresse mit Handbetrieb ausgepreßt, wobei der Druck langsam gesteigert wurde und gegen Ende 350 Atmosphären betrug. Es resultierte ein gelbes, sehr stark getrübtes Öl, das über entwässertes Natriumsulfat filtriert wurde. So erhielten wir ein vollkommen klares, goldgelbes Öl, das bei Zimmertemperatur zu einem Fett von etwa butterartiger Konsistenz erstarrte.

Experimenteller Teil

Da bezüglich der Dichteangaben von festen Fetten eine große Reglosigkeit in der Literatur herrscht, haben wir unsere Ergebnisse auf die wichtigsten vier Ausführungsformen gebracht, nämlich

1. d_{4}^{100} , 2. d_{15}^{100} , 3. d_{15}° und d_4° .

Andere Angaben kommen nicht vor, wenn man von Temperaturgraden wie $15,5^{\circ}$, $37,75^{\circ}$ usw. absieht, wie sie durch die Umrechnung von Fahrenheit- auf Celsiusgrade bestehen.

Es ergeben sich unter Berücksichtigung aller Fehlerquellen folgende Werte:

1. $d_{4}^{100} = 0,8656$, 2. $d_{15}^{100} = 0,8664$, 3. $d_{15}^{\circ} = 0,9261$, 4. $d_4^{\circ} = 0,9253$.

Die Bestimmung des Schmelzpunktes nach dem D.A.B. VI ergab 24° .

Die Bestimmung des Erstarrungspunktes ergab nach Wolfbauer¹⁾ $21,2^{\circ}$, nach Shukoff²⁾ $21,4^{\circ}$ und nach Finkener³⁾ $21,2^{\circ}$.

Die Zähigkeit betrug 3,08 Englergrade. Säurezahl: Die Werte von sieben untersuchten Proben schwankten zwischen 5,21 und 8,45.

Verseifungszahl: Die erhaltenen Werte schwankten zwischen 248,56—248,87.

Die Verseifungszahl des sauren Fettes ist also 248,72. Da durch einen Gehalt an freien Fettsäuren die Verseifungszahl erhöht wird, ließ sich mit Hilfe der Formel von Eisenstein⁴⁾ die Verseifungszahl des neutralen Fettes wie folgt berechnen:

$$V_n = \frac{168,324 \times V}{168,324 + 88,01 \times S},$$

wobei V_n die Verseifungszahl des neutralen Fettes, V die des sauren Fettes und S die Säurezahl bedeutet. Man erhält dann als Verseifungszahl des neutralen Babassufettes 248,37.

Die Bestimmung der Hehnerzahl betrug im Mittel 87,88, die der Reichert-Meissl-Zahl 5,39, die der Polenske-

¹⁾ Mitt. Techn. Gewerbe-Museum 1894, S. 57.

²⁾ Chem. Revue 6, 11 (1899).

³⁾ Mitt. Techn. Versuchsanstalt Berlin 7, 24 (1890); Chem. Ztg. 20, 182 (1898).

⁴⁾ Öl- und Fettindustrie, Wien 1, 24 (1919).

Zahl 11,85 und die der Kirschner-Zahl 0,83. Die Jodzahl wurde nach von Hübl zu 15,95 bestimmt.

Es wurden verschiedene Reagenzien auf Babassufett einwirken gelassen, um vielleicht zu einer typischen Farbenreaktion zu gelangen und gleichzeitig untersucht, wie sich dabei Cocosfett oder Palmkernfett verhalten.

Ein etwas charakteristisches Verhalten zeigte die Liebermann-Vogtsche¹⁾ Probe: 8 Tropfen Öl werden mit einer gekühlten Mischung von 20 Tropfen Chloroform, 40 Tropfen Essigsäureanhydrid und 3 Tropfen Schwefelsäure geschüttelt. Es treten folgende Färbungen auf:

Babassu: ganz kurze Zeit farblos, dann rosa, nach 1 bis 2 Minuten grün, nach $\frac{1}{2}$ Stunde gelb, dann grauschwarz, um dann rasch blaugrün zu werden und später gelb.

Cocos: sofort rosa, schnell farblos, trübt sich dann grauschwarz und wird dann rasch blaugrün (trüb), später gelb.

Palmkern: sofort, aber nur sekundenlang schwach rosa, dann sofort farblos, und wird nach einigen Minuten leuchtend smaragdgrün; später gelb.

Beim Stehenlassen der Proben (1—2 Stunden) nehmen alle drei Fette eine dunkelgelbe Färbung an. Beim Cocosfett bildet sich jedoch zum Unterschiede, nachdem die Flüssigkeit klar geworden ist, eine helle, nahezu farblose Schicht, die ungefähr 1 mm hoch ist und über der gefärbten Schicht liegt. Bei einer Reihe untersuchter Babassu-, Palmkern- und Cocosfette stellten wir jedesmal fest, daß sich nur beim Cocosfett diese Doppelschicht bildet.

Herstellung der Babassugesamtfettsäuren

Die für die Analyse benutzten Fettsäuren wurden hergestellt, indem 200 g Babassufett mit alkoholischer Kalilauge verseift wurden. Die Seife wurde in der zehnfachen Menge Wasser gelöst und der Alkohol durch halbstündiges Kochen abgedampft. Nach dem Abkühlen wurde mit überschüssiger, verdünnter Schwefelsäure die Seife gespalten und die freien Fettsäuren abgeschieden. Die Fettsäuren wurden dann mehrere Male gewaschen, bis sie frei von Schwefelsäure waren. Die

¹⁾ Grün, a. a. O. S. 289.

Waschwasser wurden vereinigt mit Äther, die wasserlöslichen Fettsäuren extrahiert und diese nach dem Verdampfen des Äthers mit der Hauptmenge der Fettsäuren vereinigt; die so erhaltenen Gesamt fettsäuren sind in flüssigem Zustande gelb gefärbt, während sie erstarrt von weißer Farbe sind. Sie zeigen deutlich den schweißähnlichen Geruch der niederen Glieder der Fettsäurerreihe (Caprylsäure usw.). Es ergaben sich folgende Werte für die physikalischen und chemischen Eigenschaften.

Physikalische Eigenschaften

Die Bestimmungen wurden genau wie beim Fett ausgeführt. Es wurden folgende Werte gefunden:

Dichte bei 30° bezogen auf Wasser von 15°: 0,8871

" " 100° " " " 15°: 0,8891.

Hieraus berechnet sich dann der spezifische Ausdehnungskoeffizient:

$$\frac{0,8871 - 0,8891}{0,8891 (100 - 30)} = 0,00083.$$

Der Korrektionsfaktor für je 1° Temperatur ist dann 0,00074. Es ergeben sich damit folgende Werte:

- 1. $d_{15}^{30} = 0,8848$,
- 2. $d_{15}^{100} = 0,8891$,
- 3. $d_{15}^{15} = 0,9020$,
- 4. $d_{15}^{20} = 0,9014$.

Schmelzpunkt: Nach der Methode des D.A.B. VI wurde für drei Bestimmungen übereinstimmend der Wert 24,20° gefunden.

Der Erstarrungspunkt wurde wieder nach Wolfbauer, Shukoff und Finkener bestimmt und folgende Durchschnittswerte erhalten:

- a) Nach Wolfbauer 22,0°
- b) " Shukoff 22,2°
- c) " Finkener 22,0°

Bei den Fettsäuren wurden also wie beim Fett völlig übereinstimmende Werte gefunden nach Wolfbauer und Finkener, während der Shukoffsche Wert hier ebenfalls um 0,2° höher liegt. Der Grund für diese verschiedenen Ergebnisse ist der, daß von den benutzten Apparaturen das Shukoffsche Kölbchen am besten isoliert war. Es ermöglicht deshalb, daß die bei der Krystallisation auftretende Wärme praktisch nicht abstrahlen kann, so daß im Shukoffschen Kölbchen der höchste Thermometerstand gezählt wird.

Chemische Eigenschaften

Säurezahl:

1. Einwage: 0,4811 g verbr. 19,8 ccm n/10-KOH: S.Z. = 257,66
 2. " : 0,9194 g " 47,2 ccm n/10-KOH: " = 257,50
 Mittelwert: 257,58

Hieraus berechnet sich das Molekulargewicht der Fettsäuren zu 217,85.

Verseifungszahl: Es wurde je eine Stunde am Rückflußkühler verseift und folgende Werte erhalten:

1. Einwage: 0,9026 g verbr. 8,40 ccm n/2-KOH: V.-Z. = 266,68
 2. " : 1,2508 g " 11,64 ccm n/2-KOH: " = 260,68
 3. " : 1,2000 g " 11,17 ccm n/2-KOH: " = 260,68

Der Mittelwert aus diesen drei Werten ist 260,68, woraus sich das Molekulargewicht der Babassufettsäuren zu 215,3 berechnet. Der Wert ist also in diesem Falle etwas niedriger als der aus der Säurezahl berechnete. Der Grund für diese Differenz ist, wie Tortelli und Pergami¹⁾ nachweisen, in der Anwesenheit von Anhydriden zu suchen, die erst beim Erwärmen der alkoholischen Kalilauge und längerer Einwirkungsduer verseift werden, so daß also der aus der Verseifungszahl berechnete Wert der richtigere ist.

Jodzahl: Die nach Hübl bestimzte Jodzahl gab bei 12 Stunden Einwirkungsduer folgende Werte:

1. Einwage: 0,6585 g verbrauchten 9,75 ccm Thiosulfatlösung
 (1 ccm = 0,001099 g Jod). Jodzahl = 16,27.
 2. Einwage: 0,5980 g verbrauchten 8,80 ccm Thiosulfatlösung
 (wie oben). Jodzahl = 16,23.

Als Mittelwert ergibt sich: Jodzahl = 16,25.

Die ungesättigten Säuren

Die nichtflüchtigen Fettsäuren wurden folgendermaßen hergestellt: 100 g Gesamt fettsäuren wurden in einem Rundkolben von 2 Liter Inhalt gebracht und der Wasserdampfdestillation so lange unterworfen, bis die übergehende Flüssigkeit blaues Lackmuspapier nur ganz unmerklich rötete. Die

¹⁾ Chem. Revue 182 u. 204 (1902).

im Kolben zurückgebliebenen, nichtflüchtigen, festen Fettsäuren wurden in Äther gelöst; die ätherische Lösung mehrmals mit Wasser durchgeschüttelt, dann mit Chlorcalcium getrocknet und der Äther abdestilliert. Die letzten Reste des den Fettsäuren anhaftenden Äthers wurden schließlich auf dem Dampfbade verjagt (bei 75°). Das erhaltene Fettsäuregemisch war in flüssigem Zustande von dunkelbrauner Farbe, im erstarrten Zustande hellgelb. Es schmilzt bei 29,5°. Das aus seiner Verseifungszahl berechnete Molekulargewicht beträgt 230,9.

a) Untersuchung nach der Bleimethode

Es wurde die Varrentrappsche Methode, von Twitchell verbessert, angewendet (Bleisalz-Alkohol-Methode).¹⁾ Zu diesem Zwecke wurden 2 g der nichtflüchtigen Fettsäuren in heißem 95 prozent. Alkohol gelöst und mit einer heißen Lösung von 1,5 g Bleiacetat in 95 prozent. Alkohol versetzt. Das Volumen des Gemisches betrug etwa 100 ccm. Man ließ es langsam erkalten und über Nacht bei 15° stehen. Am anderen Tage wurde die über den ausgeschiedenen Bleisalzen stehende klare Lösung auf Blei geprüft. Die Prüfung fiel positiv aus, so daß also mit dem erforderlichen Überschuß gearbeitet worden ist. Der Niederschlag wurde abgesaugt und mit 95 prozent. Alkohol gewaschen, bis das Filtrat auf Zusatz von Wasser sich nicht mehr trübt. Hierauf wurde der Niederschlag mit 100 ccm Alkohol in das Becherglas zurückgespült, mit 0,5 ccm Eisessig versetzt, zum Sieden erhitzt, auf 15° abkühlen gelassen und die umkristallisierten Bleiseifen wieder wie vorher gewaschen. In den alkoholischen Filtraten fanden sich 0,8 g einer flüssigen Säure, deren Jodzahl 45,1 war. Einwage 0,2142 g; verbraucht: 9,50 ccm n/10-Thiosulfatlösung (1 ccm = 0,001017 g Jod).

Diese Jodzahl zeigt, daß mehrfach ungesättigte Säuren nicht vorliegen. Es kann sich hier nur um Ölsäure handeln.

b) Untersuchung nach der Bariumsalzmethode nach Farnsteiner

1 g der nichtflüchtigen Fettsäuren wurde verseift, die Seife in Wasser gelöst und durch Bariumchlorid wurden dann die

¹⁾ Grün, Analyse der Fette und Wachse, Berlin 1925, S. 221.

Barytseifen ausgefällt. Die ausgefällten Salze wurden abfiltriert, ausgewaschen und getrocknet und mit einem Gemisch von 95% Benzol + 5% 95 prozent. Alkohol behandelt. Es gehen dann nach Farnsteiner die Salze der mehrfach ungesättigten Säuren (Linol- und Linolensäure) in Lösung, während die Salze der Ölsäure und der übrigen festen Säuren im Rückstande bleiben. Es wurde abfiltriert und das Filtrat abgedampft.

Man konnte hierbei keinen wägbaren Rückstand des Filtrats erhalten, so daß also keine mehrfach ungesättigten Fettsäuren, sondern lediglich Ölsäure im Babassufett vorkommen, ein Ergebnis, welches auch später durch die Vakuumdestillation bestätigt wurde.

Die festen Säuren

Bestimmung nach Fachini und Dorta.¹⁾ 1 g der nichtflüchtigen Fettsäuren wurde in 90 ccm Aceton (Sdp. 55—56°) gelöst und die Lösung mit n/1-KOH titriert (Phenolphthalein). Es bildete sich ein voluminöser Niederschlag, der sich nach Zufügen von 10 ccm Wasser und Erhitzen bis zum Sieden völlig löste. Die Lösung wurde langsam abkühlen gelassen; es schieden sich keine Krystalle ab; es kommen also Palmitin- und Stearinäure nicht in Betracht. Beim langsamen Verdunsten des Lösungsmittels wurde keine nennenswerte Ausfällung erhalten. Es trat zwar beim Stehen über Nacht eine Trübung ein, aber die Menge des Ausgeschiedenen war für jede weitere Untersuchung weitaus zu gering. Beim vollständigen Verdunsten des Lösungsmittels hinterblieb eine gelbliche, schmierige Masse, so daß also der Versuch völlig negativ verlief. Da beispielsweise Burger²⁾ in den nichtflüchtigen Fettsäuren des Palmkernfettes trotz der Anwesenheit von Ölsäure die Myristinsäure einwandfrei nachweisen konnte, ist anzunehmen, daß auch hier sie nicht störend gewirkt hat.

Untersuchung der Fettsäuren durch Destillation im Hochvakuum

Durch fraktionierte Destillation im Hochvakuum wurden die Gesamtfettsäuren in 6 verschiedene Fraktionen zerlegt.

¹⁾ Chem. Revue 77 (1912).

²⁾ Dissertation, München 1915.

Diese wurden durch erneute Destillation in mehrere Unterfraktionen getrennt, so daß insgesamt 11 Fraktionen erhalten wurden. Obgleich bei dieser doppelten Fraktionierung keine reinen Säuren erhalten werden konnten, erschien eine weitere Zerlegung nicht zweckmäßig; denn die angewandten Mengen wurden immer kleiner und es war nicht möglich, solch kleine Mengen ohne Zersetzung restlos zu destillieren. Der im Kolben verbleibende Rückstand färbte sich durch Zersetzung gelb bis braun, wodurch große Ungenauigkeiten entstehen können.

Die erhaltenen Fraktionen wurden untersucht, indem wir die Verseifungszahl und bei den höher siedenden Anteilen die Jodzahl bestimmen. Auf Grund dieser Kennziffern konnte dann die qualitative Zusammensetzung der einzelnen Fraktionen errechnet werden. Die Resultate befinden sich in folgender Übersicht.

Übersicht

Fraktion	Mol.-Gew.	Gewicht in g	Jodzahl	Prozentische Zusammensetzung
I.		0,021	—	etwa 100 % Capronsäure
II a.	148,11	1,945	—	89,50 % Caprylsäure + 18,50 " Caprinsäure
b.	202,2	0,558	—	
III.	197,15	1,987	—	100 " Laurinsäure
IV a.	198,24	1,205	—	9,47 " Caprinsäure + 90,53 " Laurinsäure
b.	199,76	6,762	Null	
c.	226,54	8,544	2,21	8,04 " Caprinsäure + 93,96 " Laurinsäure 1,32 " Caprinsäure + 98,68 " Laurinsäure 9,47 " Laurinsäure + 88,08 " Myristinsäure + 2,45 " Ölsäure
V a.	214,28	1,920	Null	
b.	257,45	3,767	32,93	50 " Laurinsäure + 50 " Myristinsäure 28,65 " Myristinsäure + 39,80 " Palmitinsäure + 36,55 " Ölsäure 16,91 " Myristinsäure + 88,09 " Ölsäure
c.	277,51	1,325	74,86	
VI.	279,34	1,960	88,00	
		24,992		etwa 100 % Ölsäure

Diese Werte ergeben folgende quantitative Zusammensetzung der Gesamtfeftsäuren des Babassufettes:

0,1 % Capronsäure	19,9 % Myristinsäure
8,5 " Caprylsäure	6,9 " Palmitinsäure
2,7 " Caprinssäure	18,1 " Ölsäure
48,8 " Laurinsäure	

Bei der Errechnung der quantitativen Zusammensetzung der einzelnen Fraktionen wurde angenommen, daß jede Fraktion aus zwei Säuren — höchstens bei Anwesenheit von Ölsäure — aus drei Säuren zusammengesetzt ist. Es besteht nun aber die Möglichkeit, daß tatsächlich noch geringe Mengen anderer Säuren in den einzelnen Fraktionen erhalten sind, so daß also die durchgeführten Berechnungen nicht in allen Punkten richtig sein werden.

Um nun feststellen zu können, ob die erhaltenen Resultate zu annähernd richtigen Ergebnissen geführt hatten, wurde ein Gemisch der gefundenen Fettsäuren in dem errechneten Verhältnis hergestellt und die Eigenschaften dieses selbst hergestellten Gemisches und des Fettsäuregemisches des Babassufettes analytisch verglichen; es zeigte sich hierbei in allen Punkten eine gute Übereinstimmung, der Vergleich wurde in folgender Weise ausgeführt:

Es wurden die Verseifungszahl, die Reichert-Meissl-Zahl und die Polenske-Zahl bestimmt. Die erhaltenen Werte sind in folgender Tabelle angegeben:

	I.	II.	Durchschnitt
Verseifungszahl	248,56	248,56	248,6
Reichert-Meissl-Zahl	5,4	5,4	5,4
Polenske-Zahl	11,8	11,8	11,8

Für die künstliche Mischung, die auf Grund der vorher angegebenen prozentischen Zusammensetzung hergestellt wurde, erhielten wir unter Anwendung der Arnoldschen Methode folgende Werte. Die Einwage betrug 4,7195 g Fettsäure, entsprechend 5 g Fett.

	I.	II.	Durchschnitt
Verseifungszahl	248,4	248,2	248,8
Reichert-Meissl-Zahl	5,8	5,3	5,8
Polenske-Zahl	12,2	12,0	12,1

Zwecks besserer Übersicht sind die gefundenen Eigenschaften des natürlichen Babassufettes und des künstlich hergestellten Fettes in einer Tabelle gegenübergestellt.

Eigenschaften	des natürl. Fettes	der künstl. Mischung
Verseifungszahl	248,6	248,3
Reichert-Meissl-Zahl . .	5,4	5,4
Polenske-Zahl	11,8	12,1

Beim Vergleich der obigen Werte zeigt sich, daß die Eigenschaften des natürlichen und des künstlichen Fettes gut übereinstimmen. Es ist daher die Annahme berechtigt, daß das untersuchte Babassufett wahrscheinlich die gleiche, zumindest aber sehr ähnliche Zusammensetzung zeigt, wie sie in dieser Arbeit mit Hilfe einer Reihe von Destillationen der Fettsäuren im Hochvakuum erhalten wurde.

Die Ergebnisse aller Untersuchungen lassen sich in folgende Schlußsätze zusammenfassen:

1. In den nichtflüchtigen Fettsäuren des Babassufettes wurde nach den Methoden von Varrentrapp-Twitchell und von Farnsteiner die Ölsäure als einzige flüssige Säure gefunden.

2. Mittels der Methode von Fachini und Dorta konnten bei der Untersuchung der nichtflüchtigen Fettsäuren keine Resultate erzielt werden.

3. Die qualitative Untersuchung der Gesamtfettsäuren ergab mittels einer Reihe von Destillationen im Hochvakuum, daß folgende gesättigte Säuren im Babassufett anwesend sind: Capronsäure, Caprylsäure, Caprinsäure, Laurinsäure, Myristinsäure und Palmitinsäure.

4. Die quantitative Zusammensetzung der Fettsäuren wurde durch eine Reihe von Destillationen im Hochvakuum erhalten, die auf ihre genaue Zusammensetzung untersucht wurden. Auf Grund dieser Resultate wurde ein künstliches Gemisch von Babassufettsäure hergestellt. Die wichtigsten Eigenschaften des natürlichen und des künstlichen Fettes (Verseifungszahl, Reichert-Meissl-Zahl, Polenske-Zahl) zeigen gute Übereinstimmung.

Die Zusammensetzung dieses Fettsäuregemisches war: 0,1 % Capronsäure, 6,5 % Caprylsäure, 2,7 % Caprinsäure, 45,8 % Laurinsäure, 19,9 % Myristinsäure, 6,9 % Palmitinsäure, 18,1 % Ölsäure.

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Deutschen Universität Prag

4-Brom-phthalsäure-anhydrid und Derivate

(I. Mitteilung¹⁾

Von Hans Waldmann

(Eingegangen am 28. Januar 1930)

Wie Faust¹⁾ zeigte, tritt Brom nur schwierig in Phthalsäure ein. Selbst nach mehrstündigem Erhitzen von Phthalsäure mit überschüssigem Brom auf 200° wird nur der kleinere Teil bromiert und es entsteht nach Pechmann²⁾ ein Gemenge von 3-Brom- und 4-Brom-phthalsäure. O. Stark³⁾ versuchte Phthalsäure mit wäßriger unterbromiger Säure zu bromieren, was aber nicht gelang.

4-Brom-phthalsäure war bisher nur auf indirektem Wege zu erhalten. Nourisson⁴⁾ stellte die Säure dar aus 4-Brom-2-methyl-benzoësäure, Mirsch⁵⁾ aus 6-Bromhydrindon-(1) durch Oxydation. Armstrong und Rossiter⁶⁾, später Stephens⁷⁾ oxydierten 1,6-Dibrom-2-naphthol zu Bromphthalsäure.

Es wurde gefunden, daß man 4-Brom-phthalsäure durch direkte Bromierung von Phthalsäure in alkalischer Lösung in guter Ausbeute erhält. Die Reaktion ist analog der Chlorierung von Phthalsäure in alkalischer Lösung wie zuerst von Auerbach⁸⁾ angegeben. Während aber die Bildung von 4-Chlor-phthalsäure bereits bei gewöhnlicher Temperatur (am besten unter Kühlung) erfolgt, ist Brom in diesem Falle ohne Einwirkung. Am besten hält man während der Bromierung

¹⁾ Ann. Chem. 160, 62 (1871).

²⁾ Ber. 12, 2126 (1879).

³⁾ Ber. 43, 870 (1910).

⁴⁾ Ber. 20, 1017 [1887].

⁵⁾ Ber. 25, 2115 (1892).

⁶⁾ Chem. N. 63, 295.

⁷⁾ Journ. amer. Chem. Soc. 43, 1952 (1921).

⁸⁾ Chem. Ztg. 4, 407 (1880).

bei 60°. Da die Bromierung bei Anwendung eines Überschusses von Natriumhydroxyd erfolgt, war festzustellen, ob die bromierende Wirkung nicht etwa dem gebildeten Natriumhypobromit zukommt. Wie Versuche zeigten, ist aber Hypobromit ohne Einwirkung auf Natriumphthalat. Die bromierende Wirkung kommt also lediglich dem freien Brom zu. Es ist jedoch nicht möglich, aus Natriumphthalat und Brom allein in nennenswerten Mengen Brom-phthalsäure zu erhalten, offenbar weil die gebildete Bromwasserstoffssäure die Phthalsäure aus dem Natriumsalz in Freiheit setzt.

Schließlich wurde so verfahren, daß man auf 1 Mol Natriumphthalat 1— $1\frac{1}{2}$ Mol Brom bei Gegenwart von $1\frac{1}{2}$ Mol Natriumhypobromit zur Einwirkung brachte. Der Konstitutionsbeweis für die Säure konnte durch Kondensation derselben mit Benzol und Überführen der erhaltenen Benzoylbrombenzoësäure in β -Brom-anthrachinon geführt werden.

Zur näheren Charakterisierung der 4-Brom-phthalsäure wurden das Anhydrid, Chlorid und der Dimethylester näher untersucht. Aus 4-Brom-phthalimid wurde durch Hofmannschen Abbau 4-Brom-antranilsäure gewonnen, die bereits auf andere Weise dargestellt worden war.

Beschreibung der Versuche

(Mitbearbeitet von Hermine Mathiowetz)

4-Brom-phthalsäure

37 g Phthalsäureanhydrid und 50 g Natriumhydroxyd werden in 285 g Wasser gelöst. Nach dem Erkalten läßt man unter Röhren und Kühlung 120 g Brom innerhalb 3 Stunden zutropfen. Dann erhöht man die Temperatur auf 60° und röhrt noch 24 Stunden. Dabei fällt im Verlaufe der Reaktion saures Phthalat aus, das durch Zugabe der entsprechenden Menge Natriumhydroxyd wieder in Lösung gebracht wird. Nach Beendigung der Reaktion wird mit 2 n-Schwefelsäure stark angesäuert und gleichzeitig daß überschüssige Brom durch einen lebhaften Luftstrom entfernt. Bald fällt die 4-Brom-phthalsäure zum größten Teil aus, es wird abfiltriert und der Rückstand in Äther gelöst. Nach Abdestillieren des

Äthers erhält man die Säure vom Schmp. 160—163°. Auch aus dem Filtrat kann noch eine weitere Menge, aber etwas weniger reine Säure, vom Schmp. 145—150° durch Ausäthern gewonnen werden. Durch Destillation wird die 4-Bromphthalsäure in ihr Anhydrid übergeführt. Die bei 160—163° schmelzende Säure lieferte 23 g Anhydrid vom Schmp. 100°, das bei 304—309° überging und 13 g Anhydrid vom Schmelzpunkt 98°, das bei 309—314° übergeht. Die bei 145—150° schmelzende Säure gab zwischen 307 und 309° 4,5 g Anhydrid vom Schmp. 80° und zwischen 309—314° 5 g Anhydrid vom Schmp. 85°. Ausbeute etwa 80%. 4-Brom-phthalsäure ist sehr leicht löslich in Wasser, etwas weniger gut in verdünnter Salz- und Schwefelsäure. Wenig löslich in Chloroform. Sie krystallisiert aus Wasser in feinsten farblosen Nadeln vom Schmp. 169°.

4-Brom-phthalsäureanhydrid

Wird durch Destillation aus 4-Brom-phthalsäure gewonnen. Leicht löslich in den üblichen Lösungsmitteln, kristallisiert es am besten aus Tetrachlorkohlenstoff in farblosen, doppelt brechenden Tafeln. Durch Umkristallisieren aus Tetrachlorkohlenstoff wird das oben erwähnte weniger reine Produkt völlig rein erhalten. Reines 4-Brom-phthalsäure-anhydrid schmilzt bei 107° und siedet unzersetzt zwischen 305—309°.

0,2109 g Subst.: 0,1797 g AgBr.

$C_8H_6O_3Br$ Ber. Br 35,2

Gef. Br 35,1

Dichlorid der 4-Brom-phthalsäure

7,5 g 4-Brom-phthalsäureanhydrid werden mit 7 g Phosphorpentachlorid im geschlossenen Rohr 8 Stunden auf 160 bis 170° erhitzt. Man erhält eine gelbliche Flüssigkeit, die bei 293—298° unzersetzt übergeht. Gegen Wasser und Alkalien ist es in der Kälte beständig. Von Wasser wird es erst nach einigen Tagen verseift und man erhält feinste Nadeln vom Schmp. 168°.

0,1498 g Subst.: 0,1642 g AgCl.

$C_8H_6O_3BrCl_2$ Ber. Cl 27,1

Gef. Cl 28,7

5*

4-Brom-phthalsäure-dimethylester

Aus 10 g 4-Brom-phthalsäureanhydrid mit 50 g absolutem Methylalkohol und 4 g konzentrierter Schwefelsäure in üblicher Weise. Der Ester siedet unzersetzt bei 303—306° und schmilzt, aus Petroläther umkristallisiert, bei 40°.

0,2186 g Subst.: 0,1487 g AgBr.

$C_{10}H_9O_4Br$ Ber. Br 29,3

Gef. Br. 29,3

h

y

n

fe

-

4-Brom-phthalimid

Aus 22,7 g 4-Brom-phthalsäureanhydrid und 6 g Harnstoff durch Erhitzen auf 150°. 4-Brom-phthalimid löst sich schwer in Wasser, wenig in Benzol, Chloroform und Alkohol, leichter in Toluol und Xylol, gut in heißem Eisessig. Geht erst nach mehrstündigem Digerieren mit Lauge in 4-Brom-phthalaminsäure über. 4-Brom-phthalimid krystallisiert aus Eisessig in farblosen, spitzrhombischen, doppelbrechenden Krystallen. Schmp. 229,5°.

0,2431 g Subst.: 0,2025 g AgBr. — 0,2583 g Subst.: 14,86 ccm N (20°, 784 mm).

$C_8H_4O_2NBr$ Ber. Br 85,4
Gef. „ 85,45

N 6,19
„ 6,23

i

n

r

it

r

h

i

4-Brom-anthraniilsäure.

Analog der Vorschrift des D.R.P. 55988¹⁾ werden 7,7 g 4-Brom-phthalimid mit 10 g Natriumhydroxyd und 35 g Wasser einige Stunden digeriert, bis vollständige Lösung eingetreten ist. Dann gibt man unter Röhren 50 g einer 5,06 prozent. Natriumhypochloritlösung dazu und erwärmt einige Minuten auf 80°. Man neutralisiert mit Salzsäure, säuert mit Essigsäure an und filtriert. Aus verdünntem Alkohol Nadeln vom Schmp. 224°. Durch Destillation des Calciumsalzes der Säure wurde Brom-anilin erhalten, das durch sein Acetyl-derivat als m-Brom-anilin identifiziert wurde. Daraus folgt die angegebene Konstitution der Brom-anthraniilsäure.

„Mit Unterstützung der Deutschen Gesellschaft der Wissenschaften und Künste für die tschechoslowakische Republik“.

¹⁾ Friedländer II, 545.

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Deutschen Universität Prag

4-Brom-phthalsäure-anhydrid und Derivate

(II. Mitteilung)

Von Hans Waldmann

(Eingegangen am 28. Januar 1930)

Allgemein werden als Entdecker der Anthrachinonbildung aus Phthalsäureanhydrid und Benzol mittels Aluminiumchlorid Friedel und Crafts¹⁾ (1888) bezeichnet, aber bereits vor diesen kondensierte von Pechmann²⁾ (1879) Brom-phthalsäure-anhydrid und Benzol mit Aluminiumchlorid zu Brom-benzoylbenzoësäure und weiterhin zu Brom-anthrachinon. Pechmann verwendete ein Gemenge von 3-Brom- und 4-Brom-phthalsäure-anhydrid, wie man es durch direkte Bromierung von Phthalsäure nach den Angaben von Faust³⁾ erhält. Das erhaltene Brom-anthrachinon erkannte Pechmann als 1-Brom-anthrachinon. Wie in der vorhergehenden Mitteilung gezeigt wurde, erhält man durch Bromierung von Phthalsäure in alkalischer Lösung 4-Brom-phthalsäure. Aus 4-Brom-phthalsäure-anhydrid, Benzol und Aluminiumchlorid wurde 2-Brom-anthrachinon gewonnen, das bereits aus Phthalsäureanhydrid und Brom-benzol⁴⁾ dargestellt worden war. Hierdurch konnte auch gleichzeitig ein Konstitutionsbeweis für die 4-Brom-phthalsäure geführt werden. Für die Benzoyl-brom-benzoësäure sind zwei Formeln möglich:



Durch fraktionierte Krystallisation aus Benzol wurde zu etwa 60% die Säure I isoliert. Stephens⁵⁾ hat beide isomeren Säuren näher beschrieben. Kohler, Heritage und Burnley⁶⁾

¹⁾ A. ch. [6] 1, 523 (1884); 14, 446 (1888).

²⁾ Ber. 12, 2126 (1879).

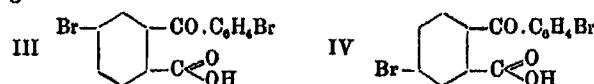
³⁾ Ann. Chem. 160, 62 (1871).

⁴⁾ Ullmann, Ann. Chem. 380, 827 (1911).

⁵⁾ Journ. Amer. Chem. Soc. 43, 1950 (1921).

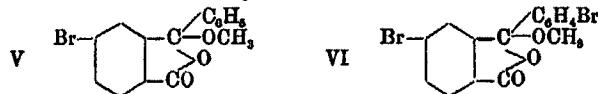
⁶⁾ Amer. Chem. Journ. 44, 60 (1910).

erhielten durch Oxydation von 2,6-Dibrom-3-keto-1-phenyl-2,3-dihydroinden p-Brom-o-benzoyl-benzoësäure vom Schmp. 174°. Diese müßte mit Säure I identisch sein, deren Schmelzpunkt bei 191° liegt. Entweder war also die durch Oxydation erhaltenen Säure unrein oder es kommt ihr, wie Stephens¹⁾ glaubt, die Konstitution der Säure II zu. In diesem Falle müßte aber die Substanz von Kohler und Heritage 2,5-Dibrom-3-keto-1-phenyl-2,3-dihydroinden sein. Jedenfalls entsteht die Säure I in der Hauptmenge, denn auch die analog aus 4-Brom-phthalsäure-anhydrid und Brom-benzol entstehende p-Brom-benzoyl-brom-benzoësäure liefert bei der Ringschließung 2,6-Dibrom-anthrachinon. Daraus folgt ein weiterer Beweis für die Formel I der Benzoyl-brom-benzoësäure. Auch die Konstitution der p-Brom-benzoyl-brom-benzoësäure ist nicht von Anfang an eindeutig, da auch hier zwei isomere Säuren möglich sind.



Es entsteht aber von den beiden Ketonsäuren jedenfalls nur die Säure III in größerer Menge. Die Säure, bis zum konstanten Schmelzpunkt umkristallisiert, gibt als Kondensationsprodukt nach zweimaligem Umkristallisieren 2,6-Dibrom-anthrachinon, woraus folgt, daß der p-Brom-benzoyl-brom-benzoësäure die Konstitution III zukommen muß. 2,6-Dibrom-anthrachinon war bisher durch Oxydation von 2,6,9,10-Tetrabrom-anthracen und aus Anthrachinon-bis-diazoniumperbromid-(2,6-) durch Erhitzen erhalten worden.

Von der Säure I und III wurden nach den Angaben von G. Egerer und H. Meyer¹⁾ die ψ -Chloride, (ψ -)Ester (V, VI) und normale Ester dargestellt.

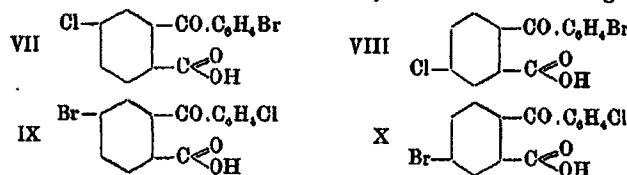


In einzelnen Fällen erhält man bei der Darstellung der (ψ -)Ester ölige Produkte, die oft erst nach sehr langer Zeit krystallisieren und ein Gemisch beider Formen darstellen. Es

¹⁾ Monatsh. f. Chem. 34, 69 (1913).

sei darauf hingewiesen, daß man manchmal durch Abkühlen des rohen Säurechlorids und des Alkohols auf Temperaturen von 0° und darunter die (ψ)-Ester in reiner Form erhalten kann.

Durch Kondensation von 4-Chlor-phthalsäure-anhydrid mit Brom-benzol und 4-Brom-phthalsäure-anhydrid mit Chlor-benzol erhält man über die entsprechende p-Brom-benzoyl-chlorbenzoësäure bzw. p-Chlor-benzoyl-brom-benzoësäure zwei identische Chlor-brom-anthrachinone. Nach Analogien des auf gleiche Weise gebildeten 2,6-Dichlor-anthrachinons¹⁾ und 2,6-Dibrom-anthrachinons muß es sich um das 2,6-Chlor-brom-anthrachinon handeln. Diese Annahme konnte durch Überführen des Chlor-brom-anthrachinons in das bekannte 2,6-Diamino-anthrachinon erhärtet werden. Für die zunächst gebildeten Benzoyl-benzoësäuren sind wieder je zwei Formeln möglich:



Auch hier konnte in jedem Falle nur eine der beiden möglichen Ketosäuren in der Hauptmenge isoliert werden. Da beide Säuren nach dem Ringschluß 2,6-Chlor-brom-anthrachinon lieferten, können diese nur die Konstitution VII und IX haben.

Beschreibung der Versuche

(Mitbearbeitet von Hermine Mathiowetz)

5-Brom-benzophenon-carbonsäure-(2) (I)

29,9 g Brom-phthalsäure-anhydrid werden in 320 g Benzol gelöst, mit 40 g Aluminiumchlorid unter Röhren und Rückfluß kondensiert. Während 9 Stunden wurde die Temperatur allmählich auf 85° erhöht. Nach dem Zersetzen mit Salzsäure, Abdampfen des Benzols, Aufnehmen in Sodalösung und Ausfällen mit Salzsäure wurden 38 g Substanz gewonnen, 95% der Theorie. Durch wiederholte fraktionierte Krystallisation aus Benzol und Umkrystallisieren aus Toluol wurde die reine Säure vom konstanten Schmp. 191° erhalten.

¹⁾ Vgl. Anm. 1, S. 70.

0,2586 g Subst.: 0,1566 g AgBr.
 $C_{14}H_9O_2Br$ Ber. 26,2 Gef. 26,3

5-Brom-benzophenon-carbonsäure-(2)- ψ -chlorid

2 g Säure werden in 10 ccm Thionylchlorid gelöst und $\frac{1}{2}$ Stunde gekocht. Das Chlorid wird aus einem Benzol-Petroläthergemisch umkristallisiert. Farblose, glänzende Nadeln. Schmp. 189—191°.

0,2400 g Subst.: 0,2457 g AgCl + AgBr gef.
 0,2446 g AgCl + AgBr ber.

5-Brom-benzophenon-carbonsäure-(2)- ψ -methylester (V)

Das rohe Säurechlorid wird bei Zimmertemperatur in Methylalkohol gelöst und nach kurzem Stehen in Sodalösung gegossen. Der Ester wird filtriert und aus einem Petroläther-Chloroformgemisch umkristallisiert. Farblose, doppelbrechende Nadeln, die gerade auslöschen; makroskopisch asbestartig. Schmp. 183°. Die Verbindung zeigt die charakteristischen Eigenschaften der ψ -Ester. In konz. Schwefelsäure gibt er eine schwache Gelbfärbung, die auch die freie Säure zeigt, nicht aber der normale Ester. Durch kurzes Aufkochen des ψ -Esters in Methylalkohol, dem ein Tropfen konz. Schwefelsäure zugesetzt ist, lagert er sich in den normalen Ester um.

0,2981 g Subst.: 0,2130 g AgJ.
 $C_{16}H_{11}O_2Br$ Ber. OCH₃ 9,71 Gef. OCH₃ 9,6.

5-Brom-benzophenon-carbonsäure-(2)-methylester

Aus 3 g reiner Säure, 15 g Methylalkohol und 1,5 g konz. Schwefelsäure in üblicher Weise. Aus Methylalkohol große, farblose, wahrscheinlich monokline Tafeln, Schmp. 129°, löst sich farblos in konz. Schwefelsäure; wurde auch durch Umlagerung des ψ -Esters erhalten.

0,3001 g Subst.: 0,2219 g AgJ.
 $C_{16}H_{11}O_2Br$ Ber. OCH₃ 9,71 Gef. OCH₃ 9,5.

2-Brom-anthrachinon

1 Teil Säure wurde $\frac{1}{2}$ Stunde in der achtfachen Menge 20 prozent. Oleums auf 120° erhitzt oder der zehnfachen Menge konz. Schwefelsäure eine Stunde auf 170°. Es wird noch heiß in Wasser gegossen. Ausbeute quantitativ. Rohschmelzpunkt

201°. Nach dem Umkristallisieren 204°. Mischungsschmelzpunkt unverändert.

5-Brom-4'-brom-benzophenon-carbonsäure-(2) (III)

50 g 4-Brom-phthalsäure-anhydrid werden in 75 g Brombenzol unter Erwärmung gelöst. Nach dem Erkalten gibt man 70 g gepulvertes Aluminiumchlorid dazu. Bereits bei gewöhnlicher Temperatur tritt lebhafte Reaktion ein. Schließlich steigert man die Temperatur während 9 Stunden auf 150°. Das Reaktionsprodukt ist in der Wärme zähflüssig, nach dem Erkalten ist es eine harte Masse. In üblicher Weise aufgearbeitet, erhält man 68 g Säure, 81% der Theorie. Aus der heißen Sodalösung fällt das Natriumsalz der Säure beim Erkalten schön krystallisiert aus. Durch Zusatz von Kochsalzlösung kann noch eine weitere Menge ausgesalzen werden. Nach dem Filtrieren wird mit Salzsäure zersetzt. Der Rohschmelzpunkt der Säure liegt bei 201—204°. Durch wiederholtes Umkristallisieren aus Toluol, Xylol oder Benzol erhält man farblose, kurzstengelige bis nadelige Krystalle, die gerade auslöschen, von konstantem Schmp. 207,5—208,5°. Leicht löslich in heißem Xylol und Toluol, weniger gut in Benzol. Aus dem sodaalkalischen Filtrat gewinnt man eine etwas weniger reine Säure, die aber nach wiederholtem Umkristallisieren den angegebenen Schmelzpunkt erreicht.

0,1520 g Subst.: 0,1490 g AgBr.

$C_{14}H_8O_2Br_2$ Ber. Br 41,86 Gef. Br 41,8.

5-Brom-4'-brom-benzophenon-carbonsäure-(2)- ψ -chlorid

2 g Säure werden mit 10 g Thionylchlorid 1/2 Stunde gekocht. Das Chlorid krystallisiert aus einem Petroläther-Benzol-Gemisch in glänzenden Nadeln. Schmp. 135—139°.

5-Brom-4'-brom-benzophenon-carbonsäure-(2)- ψ -ester (VI)

Das rohe Säurechlorid wird mit einer Eis-Kochsalzmischung gekühlt und in ebenfalls gekühlten Methylalkohol gebracht. Nach kurzem Stehen wird in Sodalösung gegossen. Aus einem Gemisch von Petroläther und Chloroform krystalli-

siert der ψ -Ester in farblosen, doppelbrechenden Nadeln, die gerade auslöschen; makroskopisch asbestartig, Schmp. 132°. In konz. Schwefelsäure gibt der Ester die charakteristische Gelbfärbung; durch Kochen mit Methylalkohol, dem ein Tropfen konz. Schwefelsäure zugesetzt ist, wird er in den normalen Ester umgelagert.

0,2105 g Subst.: 0,1246 g AgJ.
 $C_{16}H_{10}O_5Br_2$ Ber. OCH₃ 7,8 Gef. OCH₃ 7,7

5-Brom-4'-brom-benzophenon-carbonsäure-(2)-methylester.

Aus 3,5 g Säure, 15 g Methylalkohol und 1,5 g konz. Schwefelsäure. Aus Methylalkohol farblose Täfelchen von rhombischem Habitus. Schmp. 122,5°. Derselbe Ester wird auch durch Umlagerung des ψ -Esters erhalten.

0,2440 g Subst.: 0,1415 g AgJ.
 $C_{16}H_{10}O_5Br_2$ Ber. OCH₃ 7,8 Gef. OCH₃ 7,6

Verseifung des Esters: 1 g Ester wurde mit 2,5 g Kaliumhydroxyd, 5 g Wasser und 25 g Alkohol einige Stunden gekocht. Die entstandene Säure wird mit Salzsäure in Freiheit gesetzt und schmilzt aus Toluol umkristallisiert bei 208°. Sie ist wie der Pseudoester in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe löslich.

2,6-Dibromanthrachinon

15 g reine Säure werden mit 150 g konz. Schwefelsäure 1 Stunde auf 150° erhitzt. Das Kondensationsprodukt wird noch heiß in Wasser gegossen und so in gut filtrierbarer Form erhalten. Ausbeute quantitativ. Nach dem Umkristallisieren aus Benzol Krystalle, die bei 285° schmelzen. Schwer löslich in Alkohol, gut in heißem Benzol oder Amylalkohol, weniger in Eisessig. Die Substanz ist identisch mit 2,6-Dibromanthrachinon. Mischungsschmelzpunkt unverändert.

0,1820 g Subst.: 0,1958 g AgBr.
 $C_{14}H_8O_4Br_2$ Ber. Br 48,7 Gef. Br 48,6

5-Chlor-4'-brom-benzophenon-carbonsäure-(2) (VII)

11 g 4-Chor-phthalsäure-anhydrid werden in 20 g Brombenzol gelöst und mit 28 g Aluminiumchlorid versetzt. Die Reaktion und Aufarbeitung wird wie üblich vorgenommen.

Aus dem Sodafiltrat salzt man durch Zugabe von Natriumchlorid das Natriumsalz der Säure aus; nach dem Abfiltrieren wird durch Salzsäure etwas weniger reine Säure gefällt. Aus Toluol und Xylol feinste, farblose Nadeln vom Schmp. 201°.

0,2005 g Subst.: 0,1986 g AgCl + AgBr.

Berechnet für $C_{14}H_8O_3ClBr$: 0,1955 AgCl + AgBr

2,6-Chlor-brom-anthrachinon

1 Teil reine Säure wird mit der 10fachen Menge konz. Schwefelsäure 1 Stunde auf 150° erhitzt. Nach 2 maligem Umkristallisieren aus Benzol doppelbrechende Nadeln, die gerade auslöschen, vom konstanten Schmp. 285°.

0,2012 g Subst.: $C_{14}H_8O_3ClBr$.

Ber. AgCl + AgBr 0,2084 g

Gef. AgCl + AgBr 0,2075 g

5-Brom-4'-chlor-benzophenon-carbonsäure-(2) (IX)

19 g 4-Brom-phthalsäure-anhydrid werden in 100 g Chlorbenzol gelöst und in üblicher Weise mit 35 g Aluminiumchlorid kondensiert. Auch diese Säure bildet ein gut krystallisierendes Natriumsalz, das beim Erkalten des Sodaauszuges sich abscheidet. Durch Aussalzen ist eine weitere Menge des Natriumsalzes zu gewinnen. Das sodaalkalische Filtrat wird mit Salzsäure gefällt. Die Säure krystallisiert aus Toluol und Xylol in Nadeln und Stengelchen, die gerade auslöschen; Schmp. 208,5°.

0,2100 g Subst.: 0,2057 g AgCl + AgBr.

Berechnet für $C_{14}H_8O_3ClBr$: 0,2048 g AgCl + AgBr.

2,6-Chlor-brom-anthrachinon

Durch Kondensation der reinen Säure mittels konz. Schwefelsäure erhält man 2,6-Chlor-brom-anthrachinon, das aus Benzol in doppelbrechenden Nadeln krystallisiert, Schmp. 285°. Es ist identisch mit der durch Kondensation der 5-Chlor-4'-brom-benzophenon-carbonsäure-(2) erhaltenen Verbindung. Mischungsschmelzpunkt unverändert.

„Mit Unterstützung der Deutschen Gesellschaft der Wissenschaften und Künste für die tschechoslowakische Republik“.

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

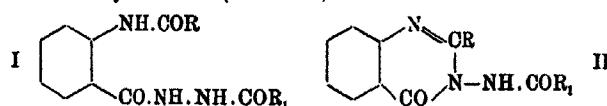
Umwandlung von Chinazolonen in Triazolderivate. II

Von Gustav Heller

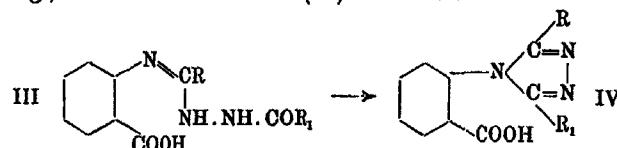
(Nach Versuchen von Rudolf Mecke)

(Eingegangen am 18. Dezember 1929)

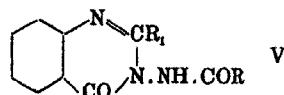
Wie früher mitgeteilt¹⁾, erfahren einige der aus Diacyl-o-aminobenzhydraziden (Formel I) durch Schmelzen erhaltenen



Chinazolonderivate (II) beim Erhitzen mit verdünnter Natronlauge, weniger glatt auch die Hydrazide selbst, eine Umlagerung; sie gehen in Lösung und beim Ansäuern fallen Substanzen von saurem Charakter aus, welche den Ausgangsverbindungen isomer sind. Nach den Eigenschaften der Körper ist kaum eine andere Erklärung möglich, als daß der Chinazolonring sich öffnet (III) und Kondensation in anderem Sinne erfolgt, wobei Triazolderivate (IV) zu erwarten sind.



Diese Formulierung setzt voraus, daß aus den beiden isomeren Verbindungen II und V dieselbe Säure IV entsteht.

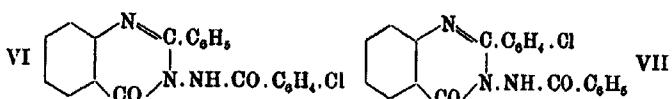


¹⁾ Dies. Journ. [2] 120, 49 (1928).

Das war nun auch in dem Falle zutreffend, wenn R und R₁ in Formel I Acetyl und Benzoyl bedeuteten; sowohl aus dem daraus erhaltenen 2-Phenyl-3-acetyl (oder -diacetyl)-amino-4-chinazolon, als auch aus dem isomeren 2-Methyl-3-benzoylaminochinazolon wurde (in letzterem Falle nur in geringer Menge) das gleiche 1-(o-Carboxyphenyl)-2-phenyl-5-methyl-1,3,4-triazol erhalten.

Dagegen zeigte es sich, daß bei Einführung der beiden Acyle p-Chlorbenzoyl und Benzoyl nicht mehr die gleiche, sondern zwei verschiedene Säuren entstanden. Trotzdem ist an der Formel IV festgehalten worden, da zu erwarten stand, daß sich die Unstimmigkeit noch klären würde.

Es wurde zunächst vermutet, daß die Isomerisierung übersichtlicher verlaufen würde, wenn nicht die isomeren Hydrazide, sondern die daraus erhaltenen Chinazolone VI und VII mit Alkali erwärmt würden.



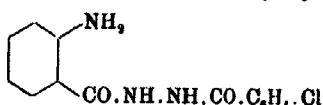
Das war denn auch der Fall. Aus beiden Substanzen wurde durch Erhitzen mit Alkali dasselbe Triazol vom Schmelzpunkt 205° gewonnen. Damit waren dann die Verhältnisse zugunsten der schon angenommenen Art der Umlagerung entschieden. Die Isomerisierung wurde mit den Hydraziden selbst nochmals vorgenommen und festgestellt, daß auch dann die gleiche Säure, allerdings in einem Falle nur in geringer Menge neben anderen Produkten, entsteht.

Die Darstellung der Hydrazide konnte verbessert werden, da sich zeigte, daß bei Anwendung eines Überschusses an o-Aminobenzhydrazid und vorsichtiger Zugabe des Acylchlorids bei mäßiger Temperatur einheitliche Acylderivate erhalten wurden. Irrtümlicherweise ist (dies. Journ. [2] 120, S. 56 und 57) die Stellung der Acyle vertauscht. Wie früher¹⁾ bewiesen wurde, tritt bei der Darstellung der erste Acylrest in die Hydrazingruppe und der zweite in die Aminogruppe ein.

¹⁾ Dies. Journ. [2] 111, 40 (1925).

Beschreibung der Versuche

o-Aminobenz-(*p*)-chlorbenzoylhydrazid¹⁾



Man versetzt 2,5 g *o*-Aminobenzhydrazid in 30 ccm Essigester bei 60° tropfenweise mit 1,5 g *p*-Chlorbenzoylchlorid in 10 ccm Essigester unter gutem Umrühren; es scheidet sich dann salzaures *o*-Aminobenz-(*p*)-chlorbenzoylhydrazid in gut filtrierbarer Form ab. Die mit Essigester ausgewaschene Substanz wird in Wasser gelöst und mit Soda zerlegt. Ausbeute 2 g = 80% der Theorie. Schmelzpunkt nach dem Umkristallieren aus Alkohol, wie angegeben, 225°.

o-Benzoylaminobenz-(*p*)-chlorbenzoylhydrazid

Entsteht, wie früher mitgeteilt, durch Benzoylieren der vorigen Verbindung in Pyridin. Die Substanz wurde sowohl durch Behandeln mit verdünnter Säure, als auch mit Soda-Lösung gereinigt, und zeigte nach dem Umkristallieren aus Alkohol den Schmelzpunkt 220° (unter Gasentwicklung) (Gottfried 213°).

2-Phenyl-3-(*p*)-chlorbenzoylamino-4-chinazolon (Formel VI)

0,7 g Diacylhydrazid wurden so lange im Olbade auf 250° erhitzt, bis nach etwa einer Stunde die Blasenentwicklung beendet war. Die Verbindung ist im allgemeinen leicht löslich, kristallisiert aus verdünntem Alkohol in farblosen Nadeln und schmilzt bei 212°.

4,142 mg gaben 0,417 ccm N bei 22° und 746 mm.

Berechnet für C ₁₁ H ₁₄ O ₄ N ₂ Cl:	Gefunden:
N 11,19	11,44 %

¹⁾ Früher irrtümlich als (*p*-Chlorbenzoyl)-*o*-aminobenzoesäurehydrazid bezeichnet. Dies. Journ. [2] 120, 56 (1928).

***o*-Aminobenzoylhydrazid**

Unter Anwendung von 2 g *o*-Aminobenzoylhydrazid in 25 ccm Essigester und 60° konnte auch hier einheitliches Monohydrazid erhalten werden vom Schmp. 178°, wie früher angegeben.

***p*-Chlorbenzoyl-*o*-aminobenzoylhydrazid**

Durch Einführung des *p*-Chlorbenzoylrestes mittels Pyridin wurde die Verbindung aus *o*-Aminobenzoylhydrazid erhalten und mit verdünnter Säure und Soda gereinigt. Als die Substanz dann aus Essigester krystallisiert wurde, zeigte sie den Schmp. 233° unter Gasentwicklung (Gottfried 175° aus Eisessig). Auch aus Aceton, Chloroform, Benzol mit Ligroin wurde eine den gleichen Verflüssigungspunkt 233° zeigende Verbindung erhalten, während durch Krystallisation aus Eisessig eine Substanz vom Schmp. 217° entstand.

5,878 mg gaben 0,540 ccm N bei 18° und 750 mm.

Berechnet für C ₁₁ H ₁₄ O ₄ N ₂ Cl:	Gefunden:
N 10,67	10,60 %

**2-(*p*-Chlorphenyl)-3-benzoylamino-4-chinazolon
(Formel VII)**

Die Kondensation wurde, wie vorhin, durch Schmelzen durchgeführt und aus Essigester eine Krystallisation in Nadeln vom Schmp. 297° erhalten.

8,46 mg gaben 0,887 ccm N bei 20° und 752 mm.

Berechnet für C ₁₁ H ₁₄ O ₄ N ₂ Cl:	Gefunden:
N 11,19	11,81 %

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

0,5 g 2-Phenyl-3-(*p*)-chlorbenzoylamino-4-chinazolon wurden mit 5 ccm 2*n*-Natronlauge und 10 ccm Wasser auf dem Dampfbade erhitzt, wobei nach etwa 3 Stunden alles gelöst war. Die Flüssigkeit bleibt beim Stehen klar und scheidet auf Zusatz von Essigsäure die umgelagerte Substanz aus (0,3 g = 60% der Theorie), welche in Alkohol, Eisessig und Essigester leicht löslich war. Aus 50 prozent. Essigsäure wurden farblose Nadeln vom Schmp. 205° erhalten.

2,788 mg gaben 0,284 ccm N bei 24° und 745 mm.

Berechnet für C ₉ H ₁₄ O ₂ N ₃ Cl:	Gefunden:
N 11,19	11,47 %

Aus der essigsauren Mutterlauge wurde eine Substanz vom Schmp. 297° erhalten, die aber nach der Bestimmung des Mischschmelzpunktes (Depression von 20%) nicht identisch mit dem ebenfalls bei 297° schmelzenden 2-(p)-Chlorphenyl-3-benzoylamino-4-chinazolen war.

Dasselbe Triazol wurde erhalten, als 0,2 g des isomeren 2-(p)-Chlorphenyl-3-benzoylamino-4-chinazolon mit 0,25 ccm 2 n-Natronlauge und 5 ccm Wasser auf dem Wasserbade erwärmt wurden. Völlige Lösung erfolgte erst beim Kochen. Die nach dem Ansäuern abgeschiedene und aus Essigsäure krystallisierende Substanz schmolz ebenfalls bei 205° und erwies sich als identisch mit der aus dem isomeren Chinazolon entstandenen (Mischschmelzpunkt). Aus der Mutterlauge wurde keine andere Substanz erhalten.

Mitteilung aus dem Organisch-Chemischen Laboratorium der
II. Universität zu Moskau (Prof. Nametkin)

Über die Ester der halogenierten Alkohole

(II. Mitteilung)

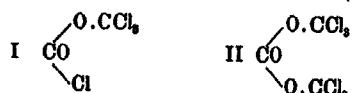
„Über die Reaktionen der Ester, die die Trichlormethoxylgruppe enthalten“

Von Wssewołod Nekrassow und N. Melnikow

(Eingegangen am 9. Januar 1930)

In einer früheren Abhandlung hat einer von uns¹⁾ nachgewiesen, daß bei Darstellung von substituierten Estern der Kohlensäure aus den entsprechenden Alkoholen und Phosgen, das letztere am bequemsten durch Chlorkohlensäuretrichlormethylester (I) ersetzt werden kann. Es wurde darin erwähnt, daß die Entstehung von Phosgenderivaten aus der Verbindung mit der O.CCl₃-Gruppe nicht ganz klar ist. Zur Lösung dieser Frage wurden von uns einige Reaktionen bei analogen Verbindungen untersucht und die Ergebnisse in vorliegender Abhandlung zusammengefaßt.

Zu den Substanzen, die die —O.CCl₃-Gruppe enthalten, gehören zunächst sogenannte „Phosgenpolymere“: das oben erwähnte Trichlormethylchlorcarbonat („Diphosgen“) I, und Hexachlordinmethylenkarbonat („Triphosgen“) II:



Diese beiden Verbindungen zerfallen bei hoher Temperatur, indem sie quantitativ Phosgen bilden. Dem Anscheine nach ist diese Depolymerisation nicht umkehrbar, da es in keinem Falle gelungen ist, die direkte Umwandlung des Phosgens in

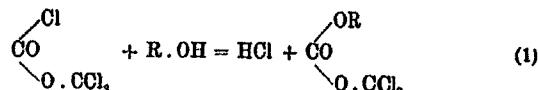
¹⁾ W. Nekrassow und J. Komissarow, dies. Journ. [2] 123, 160 (1929).

„Diphosgen“ oder „Triphosgen“ zu erzielen.¹⁾ Für den betreffenden Zerfall ist das Erhitzen bis zu 250—300°, Einwirkung von ultravioletten Strahlen, oder die Gegenwart von Katalysatoren (wie Tonerde, aktive Kohle, Eisenoxyd) erforderlich. Bei gewöhnlicher Destillation des „Diphosgens“ (Sdp. 128°) und sogar des „Triphosgens“ (Sdp. 206°) wird jedoch nur ein geringer Teil der letzteren in monomolekulares Phosgen übergehen.

Desto sonderbarer ist es, daß die „Phosgenpolymeren“ bei einigen Reaktionen, die in der Kälte in wässriger und sogar in alkalischer Lösung durchgeführt werden, dieselben Produkte wie die des Phosgens bilden. Diese Eigentümlichkeit des Carbons I wurde schon von Hentschel²⁾ bemerkt. Einige Patente³⁾ weisen ebenfalls darauf hin, daß die Reaktionsprodukte des Phosgens mit stickstoffhaltigen heterocyclischen Basen und auch mit Aldehyden dieselben bleiben wie bei dem Ersatz des Phosgens durch Verbindungen I oder II. Die Frage über den Mechanismus solcher Reaktionen von Phosgenderivaten blieb noch offen.

Unsere unten erwähnten Versuche ergaben folgende Resultate:

1. Bei der Einwirkung von Alkoholen auf „Diphosgen“ tritt zuerst nur ein Alkoholmolekül auf 1 Mol. „Diphosgen“ in die Reaktion ein, dabei entsteht unter heftiger Wärmeentwicklung das entsprechende Alkyltrichlormethylcarbonat nach der Gleichung:



Auf diese Weise sind Methyl-, Äthyl- und Isoamyltrichlormethylcarbonate erhalten worden; das erste ist schon früher synthetisiert⁴⁾, das zweite und dritte aber sind noch nicht beschrieben worden. Diese Verbindungen sind in

¹⁾ Hood, Murdock, Journ. physical. Chemistry 23, 498 (1919).

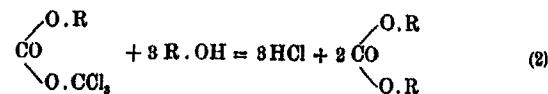
²⁾ Hentschel, dies. Journ. 36, 99, 209, 805 (1887).

³⁾ D.R.P. 109983, 114025, 121229.

⁴⁾ Grignard, Rivat, Urbain, Compt. rend. 169, 1148 (1919); Kling, Florentin, Jacob, Compt. rend. 170, 111 (1920).

Wasser unlöslich und werden durch Alkali in der Kälte nicht zerlegt.

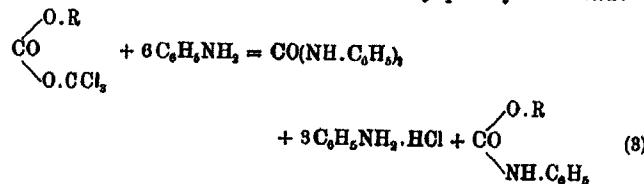
2. Der Überschuß von Alkoholen reagiert mit Alkyltrichlormethylcarbonaten nur beim Erhitzen. Bei 3 Mol Alkohol auf 1 Mol Carbonat erscheint als einziges Reaktionsprodukt das Dialkylcarbonat nach der Gleichung:



Auf diese Weise verschwindet die Atomgruppierung $-\text{O.CCl}_3$ bei dieser Reaktion. Die Aufklärung dieser Tatsache wird weiter erläutert.

Falls die Menge des Alkohols für die Reaktion (2) ungenügend ist, bleibt ein Teil des Ausgangscarbonats unverändert; es bildet sich Dialkylcarbonat und Spuren von Alkylchlorcarbonat. Es ist zu beachten, daß bei dieser Reaktion der Isoamylalkohol bedeutend energischer und rascher als Methyl- und Äthylalkohol einwirkt.

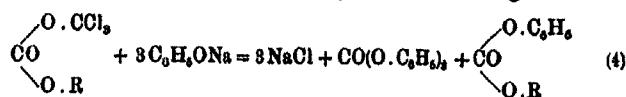
3. Das Anilin reagiert sehr energisch in Ätherlösung mit Alkyltrichlormethylcarbonaten unter Bildung von Diphenylharnstoff, salzaurem Anilin und Alkylphenylurethan:



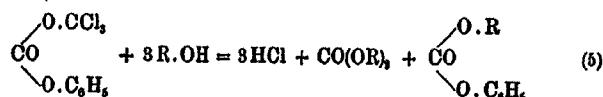
Wenn die Menge des Anilins für die Reaktion (3) nicht genügend ist, tritt ein Teil des Carbonats nicht in die Reaktion, dabei wird die Bildung von Spuren Alkylchlorcarbonats beobachtet.

4. Ganz analog der Reaktion (1) bildet „Diphosgen“ in wäßriger Lösung unter Einwirkung von Natriumphenolat zuerst Phenyltrichlormethylcarbonat, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{O.CO.O.CCl}_3$. Beim Erwärmen in wäßriger Lösung mit Überschuß von Phenolat entsteht das Diphenylcarbonat nach der Gleichung (2), mit Anilin aber erhält man alle der Gleichung (3) entsprechenden Produkte.

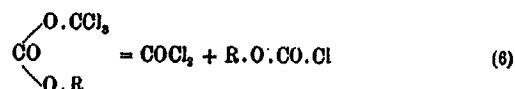
5. Die Einwirkung von Natriumphenolat auf Alkyltrichlor-methylcarbonate geht nach der folgenden Gleichung:



Ebenso verläuft die Einwirkung von Alkohol auf Phenyltrichlormethylcarbonat:

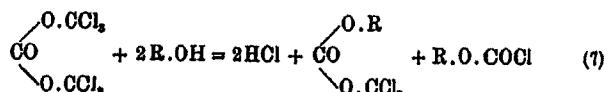


6. Beim Erhitzen der Alkyltrichlormethylcarbonate werden sie teilweise nach der Gleichung:



zerlegt. Dieser Zerfall beginnt bei etwa 140°. Die Vergrößerung des Radikals vermindert die Beständigkeit des Carbonats. Also beim zweistündigen Erhitzen bis zu 170° wird etwa ein Viertel der Gesamtmenge des Carbonats mit Methylgruppe, und ein Drittel solcher mit Äthylgruppe zerlegt, das Isobutylcarbonat aber zerfällt fast völlig. Phenyltrichlormethylcarbonat zerfällt völlig nach der Gleichung (6) beim Erhitzen bis zu 210° im Verlauf von 3 Stunden.

7. Das „Triphosgen“ bildet bei Einwirkung von Anilin nur Diphenylharnstoff und salzsaurer Anilin. Mit Alkoholen reagiert das „Triphosgen“ beim Erhitzen; dabei werden zuerst Alkyltrichlormethylcarbonat und Alkylchlorcarbonat:



gebildet. Bei der Reaktion mit Überschuß von Natriumphenolat liefert „Triphosgen“ nur Diphenylcarbonat, $\text{CO}(\text{O.C}_6\text{H}_5)_2$. Beim Überschuß von „Triphosgen“ wird ein Teil des letzteren nicht verbraucht; in diesem Falle werden außerdem dem Anschein nach Spuren von Phenyltrichlormethylcarbonat gebildet.

Somit wurde in keinem Falle das Eintreten in die Reaktion eines bzw. zweier Chloratome der Gruppe $-O.CCl_3$, ohne gleichzeitigen Zerfall des Moleküls beobachtet. Beim Überschuß des Ausgangscarbonats bleibt ein Teil desselben unverbraucht¹⁾, der in die Reaktion eintretende Teil aber verliert stets völlig die Gruppe $-O.CCl_3$.

Kling und Florentin²⁾ haben den Versuch gemacht, die Bildung der Phosgenderivate bei Reaktionen von „Phosgenpolymeren“ aufzuklären. Sie lassen eine Tautomerisation in unbeständige Zwischenprodukte mit vierwertigem Sauerstoff vom Typus III oder IV zu:



Solche Tautomere sollen nach Kling und Florentin in Säurechlorid und Phosgen leicht zerfallen, nämlich im Falle des „Diphosgens“ in zwei Phosgenmoleküle. Einen indirekten Nachweis auf das Vorhandensein einer ähnlichen Tautomerisation sehen Kling und Florentin in der von ihnen bemerkten niedrigeren Molekularrefraktion dieser Stoffe im Vergleich mit der berechneten.

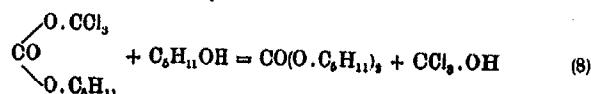
Unserer Ansicht nach wird jedoch die Bildung von Zwischenprodukten so wenig wahrscheinlicher Typen III bzw. IV durchaus nicht durch die beobachteten Tatsachen gestützt und ist zur Erklärung der letzteren nicht erforderlich. Die gefundene Molekularrefraktion für Trichlormethoxylverbindungen unterscheidet sich oft von der berechneten nur um eine unbedeutende Größe und weicht von ihr nach einer oder anderer Seite ab. Außerdem ist die Depolymerisation, beispielsweise des „Diphosgens“, wie oben erwähnt, eine nicht umkehrbare Reaktion; folglich vermögen Alkohole oder Amine, indem sie das entstehende Phosgen binden, diese Reaktion nicht zu beschleunigen.

Bei üblichen Reaktionen von Trichlormethoxylverbindungen mit Alkoholen, Aminen usw. erfolgt zuerst zweifellos der bei

¹⁾ Somit kann die katalytische Beschleunigung des Zerfalls dieser Stoffe (unter Bildung von Phosgen) nicht stattfinden.

²⁾ Kling u. Florentin, Compt. rend. 172, 63 (1921).

Alkylkohlenester vielfach zu beobachtende einfache Austausch von Radikalen. Somit wird z. B. aus Isoamyltrichlormethylcarbonat und Isoamylalkohol



Di(isoamyl)carbonat und Trichlormethylalkohol gebildet. Der letztere wird, wie alle α -halogenierten Alkohole, sofort zerfallen und HCl und Phosgen liefern, das mit Alkoholüberschuß reagiert. Ebenso führt die heftiger verlaufende Einwirkung von Anilin zur Bildung des Phenylurethans und wieder des Trichlormethylalkohols, und das nach dem Zerfall des letzteren gebildete Phosgen liefert seinerseits den Diphenylbarnstoff. Auf diese Weise finden alle untersuchten Reaktionen eine einfache Aufklärung.

Die Leichtigkeit der Verdrängung eines Radikals durch andere hängt von der relativen Größe und Gewichte desselben, und auch von der Aktivität des einwirkenden Moleküls ab. In der Tat verdrängt das Anilin sofort die Gruppe $-\text{O} \cdot \text{CCl}_3$, das Phenolat auch ziemlich rasch, der Isoamylalkohol dagegen sehr langsam und die Methyl- und Äthylalkohole reagieren nur bei einer so hohen Temperatur und dauerndem Erhitzen, daß unter den betreffenden Bedingungen die einfache thermische Zersetzung des Trichlormethylcarbonats möglich ist.

Dem Anscheine nach reagieren die Trichlormethylester der Trichloressig- und Oxalsäure¹⁾ nach demselben Schema. Also werden bei Einwirkung von Wasser auf Trichlormethyltrichloracetat, $\text{CCl}_3\text{CO.O.CCl}_3$, Trichloressigsäure, Phosgen und HCl gebildet²⁾. Das Entstehen von Kohlenoxyd aus Dichlormethylchlorcarbonat³⁾, Cl.CO.O.CHCl_2 durch Hydrolyse oder Alkoholyse ist ebenso völlig klar. Wenn die Chloratome der Gruppe $-\text{O.CHCl}_2$ mit Alkali oder Alkohol vor der Verseifung des Esters reagierten, so müßten dabei Ameisensäure

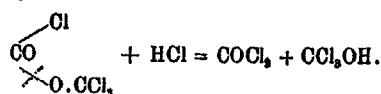
¹⁾ Elbs u. Kratz, dies. Journ. [2] 55, 503 (1897); Cahours, Ann. Chem. 64, 313 (1847).

²⁾ Elbs u. Kratz, a. a. O.

³⁾ Kling, Florentin, Lassieur u. Schmutz, Compt. rend. 169, 1166 (1919).

oder ihre Ester gebildet werden. Es ist jedoch ersichtlich, daß auch in diesem Falle zuerst der Dichlormethylalkohol, der unter Abspaltung von HCl das unbeständige Formylchlorid und ferner Kohlenoxyd liefert, gebildet wird. Endlich geben Pentachloräthylester der verschiedenen Säuren¹⁾ bei vielen Reaktionen Trichloressigsäurederivate infolge der HCl-Abspaltung aus dem zuerst entstandenen Pentachloräthylalkohol. Eine ganz analoge HCl-Abspaltung wird bekanntlich bei der Hydrolyse aller α -halogenierten Äther beobachtet.

Die oben erwähnte Tautomerisation nach Kling und Florentin könnte nur den thermischen Zerfall der Ester der α -halogenierten Alkohole erklären; dennoch gibt es auch in diesen Fällen eine andere Deutung. Es ist bekannt, daß die „Phosgenpolymeren“ und analoge Verbindungen stets wenigstens eine ganz geringe Menge von freiem Chlorwasserstoff enthalten. Es ist anzunehmen, daß der letztere bei erhöhter Temperatur die Estermoleküle spaltet; z. B. sollte im Falle des Trichlormethylchlorcarbonats dabei Phosgen und Trichlormethylalkohol gebildet werden.



Das beim Zerfall des Trichlormethylalkohols entstehende HCl vermag ferner immer neue und neue Moleküle des Ausgangscarbonats zu spalten. Mittels des betreffenden Schemas ist die teilweise Bildung von COCl_2 und CCl_3 bei Destillation des Hexachlordimethyläthers, $\text{CCl}_3\text{O.CCl}_3$ und auch die anderen analogen Reaktionen der thermischen Zersetzung²⁾ leicht zu erklären.

Beschreibung der Versuche

1. Die Umsetzung des „Diphosgens“ mit Methylalkohol

Bei allen Versuchen wurde das frisch destillierte „Diphosgen“ vom Sdp. 126—127° bei 745 mm gebraucht.

¹⁾ Müller, Ann. Chem. 258, 65 (1890); Malaguti, Berzel. Jahresb. 26, 759 (1840).

²⁾ de Sonay, Bull. Acad. Roy. Belg. 26, 629 (1894).

Zu 100 g „Diphosgen“ wurden unter ständigem Schütteln und Abkühlung 17 g reinen CH_3OH zugestropft; bei der Reaktion wurde heftige Erwärmung und HCl-Entwicklung beobachtet. Nach der Beendigung der Reaktion wurde das Gemisch auf dem Wasserbade am Rückflußkühler bis zu 80° 20–30 Minuten erwärmt und nach dem Erkalten einer Vakuumfraktionierung unterworfen. Nach dreimaliger Destillation wurden 60 g reinen Methyltrichlormethylcarbonats, das eine farblose Flüssigkeit mit schwachem, erstickendem und reizendem Geruch darstellte, gewonnen.

Sdp. $57-58^\circ$ bei 17 mm. $d_4^{17} = 1,5228$. $n^{17} = 1,4487$.

Berechnet: MR. = 93,97. Gefunden: MR. = 84,07.

(Grignard¹⁾ gibt für diese Verbindung Sdp. $59,5-60^\circ$ bei 16 mm, $d^{17} = 1,525$ und $n^{17} = 1,4496$.)

Chlorbestimmung nach Stepanow

0,2798 g verbrauchten bei der Titration 48,1 ccm 0,1 n- AgNO_3 .

Berechnet für $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_5\text{Cl}_4$:	Gefunden:
Cl	55,04
	54,82 %

Durch weiter fortgesetzte Destillationen ist es nicht gelungen, den Chlorgehalt zu erhöhen.

2. Die Umsetzung des „Diphosgens“ mit Äthylalkohol

Zu 100 g Diphosgen wurden 23 g absoluten Äthylalkohols zugefügt; die Reaktion verlief unter denselben Bedingungen und war ebenso von heftiger Selbsterwärmung und HCl-Entwicklung begleitet. Nach $\frac{1}{2}$ stündigem Erwärmen auf dem Wasserbade und viermaliger Fraktionierung im Vakuum wurden 80 g reines, seinem Aussehen und Geruche nach dem oben beschriebenen äußerst ähnlichen Äthyltrichlormethylcarbonat gewonnen.

Sdp. 78° bei 19 mm. $d_4^{20} = 1,4205$. $n^{20} = 1,4450$.

Berechnet: MR. = 88,88. Gefunden: MR. = 88,88.

0,5147 g gaben 0,4388 g CO_2 und 0,1157 g H_2O .

0,1545 g verbrauchten bei der Titration 22,84 ccm 0,1-n- AgNO_3 mit Faktor 0,9854.

¹⁾ Grignard, Rivat u. Urbain, a. a. O.

Berechnet für C ₆ H ₅ O ₂ Cl ₃ :		Gefunden:
C	28,14	22,96 %
H	2,41	2,52 "
Cl	51,88	51,66 "

3. Die Umsetzung des „Diphosgens“ mit Isoamylalkohol

Die Reaktion wurde unter denselben Bedingungen durchgeführt, dabei wurden auf 100 g Diphosgen 44 g Isoamylalkohol (Sdp. 129° bei 751 mm) benutzt. Das Eintreten einer Erwärmung wurde auch hier beobachtet; sie war aber viel schwächer als bei den niederen Alkoholen. Nach viermaliger Fraktionierung wurden 95 g reines Isoamyltrichlormethylcarbonat gewonnen.

Sdp. 120° bei 23 mm. d₄²⁰ = 1,2644. n_D²⁰ = 1,4466.

Berechnet: MR. = 52,42. Gefunden: MR. = 52,69.

0,2898 g gaben 0,2967 g CO₂ und 0,0902 g H₂O.

0,2489 g verbrauchten bei der Titration 29,8 ccm 0,1-n-AgNO₃.

Berechnet für C ₇ H ₁₁ O ₂ Cl ₃ :		Gefunden:
C	38,66	38,82 %
H	4,41	4,22 "
Cl	42,69	42,46 "

4. Die Zersetzung des Methyltrichlormethylcarbonats durch Hitze

Die abgewogene Menge des Carbonats wurde im Kolben am Rückflußkühler im Ölbad erhitzt und das entwickelte Phosgen in einer ätherischen Lösung von Anilin aufgefangen. Nach Beendigung des Versuches wurde der gebildete Diphenylharnstoff getrocknet, gewogen und durch Bestimmung des Mischschmelzpunktes identifiziert. Unter diesen Bedingungen ergaben 11,8 g Carbonat nach zweistündigem Erhitzen bis gegen 170° 2,6 g Diphenylharnstoff, was dem Zerfall von etwa 1/4 der Gesamtmenge des Carbonats entspricht (unter 170° ging der Zerfall sehr langsam vor sich). Der Kolbenrückstand erwies sich als ein Gemisch des Ausgangscarbonats mit einer geringen Menge von Methylchlorcarbonat.

5. Die Zersetzung des Äthyltrichlormethylcarbonats beim Erhitzen

Unter denselben Bedingungen ergaben 14 g Carbonat beim Erhitzen bis auf 170° 2 Stunden lang 4,7 g Diphenylharnstoff, was dem Zerfall von mehr als $\frac{1}{3}$ des Carbonats entspricht. Die Entwicklung des Phosgens begann schon bei 140°. Der Rückstand erwies sich als ein Gemisch von Ausgangscarbonat und Äthylchlorcarbonat.

6. Die Zersetzung des Isoamyltrichlormethylcarbonats beim Erhitzen

12,5 g Carbonat ergaben nach zweistündigem Erhitzen bis auf 170° 9,2 g Diphenylharnstoff, was dem Zerfall fast der Gesamtmenge des Carbonats entspricht. Auch in diesem Falle begann der Zerfall bei etwa 140°. Der Rückstand stellte fast reines Isoamylchlorcarbonat vom Sdp. 151° dar. [Nach Rose¹⁾ hat diese Verbindung den Sdp. 153,4°.]

7. Die Einwirkung von Methylalkohol auf Methyltrichlormethylcarbonat

Bei dem Vermischen von 18 g frisch destilliertem $\text{CH}_3\text{O}\text{COOCCl}_3$ mit 4,6 g Methylalkohol (1 Mol: $1\frac{1}{3}$ Mol) lässt sich keine Reaktion beobachten. Erst beim Erhitzen des Gemisches beginnt die HCl-Entwicklung. Nach dreistündigem Erhitzen und Fraktionierung werden wenig Methylchlorcarbonat, einige Gramm Dimethylcarbonat und etwa 3 g Ausgangscarbonat erhalten.

8. Die Einwirkung von Äthylalkohol auf Äthyltrichlormethylcarbonat

Das Gemisch von 10 g frisch destilliertem $\text{C}_2\text{H}_5\text{OOCOCCl}_3$ mit 7 g absolutem Weingeist (1 Mol: $1\frac{1}{3}$ Mol) beginnt beim Erhitzen HCl zu entwickeln. Nach dreistündigem Erhitzen und Destillieren wird ein Teil des Ausgangscarbonats und Diäthylcarbonat mit Spuren von Äthylchlorcarbonat gewonnen.

¹⁾ Rose, Ann. Chem. 205, 280 (1880).

9. Die Einwirkung von Isoamylalkohol auf Isoamyl-trichlormethylcarbonat

Für die Reaktion wurden 12,5 g frisch destillierten $C_6H_{11}OCOOCCl_3$ und 18 g Isoamylalkohol (1 Mol : 3 Mol) benutzt. Beim Erhitzen beginnt eine heftige HCl-Entwicklung und nach 2 Stunden ist die Reaktion vollendet. Das Reaktionsprodukt besteht völlig aus Di-isooamyl-carbonat. Nach zweimaliger Fraktionierung wurden 14,5 g desselben vom Sdp. 228° bei 751 mm (unkorr.) oder 232,5° (korrig.) erhalten.¹⁾

10. Die Einwirkung von Anilin auf Methyltrichlor-methylcarbonat

Zu 30 g in 250 ccm Äther gelöstem, frisch destilliertem Carbonat wurde die Lösung von 41 g Anilin (3 Mol Anilin auf 1 Mol Carbonat) ebenfalls in 250 ccm Äther zugetropft. Die Reaktion verläuft sehr energisch (man muß kühlen); ein weißer Niederschlag scheidet sich in reichlicher Menge aus. Nach Beendigung der Reaktion wurde das Gemisch über Nacht stehen gelassen, dann der Niederschlag filtriert, mit Äther gewaschen, getrocknet (Ausbeute 40 g) und mit Wasser behandelt. Der in Wasser ungelöste Teil (etwa 18 g) ist Diphenylharnstoff vom Schmp. 235°, wie von Hentschel²⁾ angegeben. Die Mischprobe zeigte keine Schmelzpunktsdepression.

Der in Wasser gelöste Teil erwies sich als salzaures Anilin. Aus der Ätherlösung wurden, nach Entfernung des Äthers und Destillation, wenig (etwa 2 g) Methylcarbonat, etwa 12 g Ausgangscarbonat (der Überschuß) und eine höher siedende Fraktion vom Sdp. 140—141° bei 12 mm gewonnen. Diese letzte Fraktion krystallisierte nach dem Erkalten. Nach zweimaliger Destillation und dreimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol schmolz das Produkt scharf bei 46° und wurde als Methyl-N-phenylurethan, $CH_3OCONHC_6H_5$, identifiziert. (In der Literatur³⁾ ist für diese Substanz der Schmp. 46° angegeben.)

¹⁾ Kogermann und Kranig (Chem. Zentralbl. 1928, II, 2551) geben für Di-isooamyl-carbonat den Sdp. 238° (korrig.) an.

²⁾ Hentschel, dies. Journ. [2] 27, 499 (1888).

³⁾ Hentschel, Ber. 18, 978 (1885).

0,1828 g gaben 14,55 ccm N bei 11° und 748 mm.

Berechnet für C ₈ H ₁₀ O ₂ N:	Gefunden:
N 9,27	9,28 %

11. Die Einwirkung von Anilin auf Äthyltrichlor-methylcarbonat

Unter denselben Bedingungen wurden 19 g Carbonat und 56 g Anilin (6 Mol Anilin auf 1 Mol Carbonat) zur Reaktion gebracht. Aus dem Niederschlage wurden 16 g Diphenylharnstoff vom Schmp. 234,5° erhalten. Die Ätherlösung enthielt nur Äthyl-N-phenylurethan, C₈H₁₀OCONHC₆H₅, das nach drei Krystallisationen aus Alkohol einen scharfen Schmp. 50° und Sdp. 152° bei 17 mm zeigte. Ausbeute 10 g. (Nach Literaturangaben¹⁾ hat das Urethan den Schmp. 51—52°.)

0,1298 g gaben 9,50 ccm N bei 11° und 743 mm.

Berechnet für C ₉ H ₁₁ O ₂ N:	Gefunden:
N 8,48	8,47 %

12. Die Einwirkung von Anilin auf Isoamyltrichlor-methylcarbonat

Die Reaktion wurde mit 21 g Carbonat und 39 g Anilin (5 Mol Anilin auf 1 Mol Carbonat) durchgeführt. Aus dem Niederschlage (38 g) wurden 12,5 g Diphenylharnstoff erhalten. Die Ätherlösung lieferte einen krystallinischen Rückstand, der durch Destillation in wenig Ausgangscarbonat und etwa 10 g Isoamyl-N-phenylurethan geschieden wurde. Das Urethan (aus Alkohol umkrystallisiert) hatte den Schmp. 55—56° und den Sdp. 174° bei 17 mm.

0,2078 g gaben 12,5 ccm N bei 12° und 785 mm.

Berechnet für C ₁₂ H ₁₃ O ₂ N:	Gefunden:
N 6,76	6,85 %

13. Die Einwirkung von Natriumphenolat auf Methyltrichlormethylcarbonat

Zu 12 g Phenol und 5,8 g Ätznatron, in 25 ccm Wasser gelöst, wurden 12 g CH₃OOCOCl₃ zugefügt (1 Mol Carbonat

¹⁾ Weddige, dies. Journ. [2] 10, 207 (1874); Thiele u. Pickard, Ann. Chem. 809, 198 (1900).

auf 2 Mol Phenolat). Beim Schütteln wurde eine schwache Erwärmung beobachtet. Das krystallinische Reaktionsprodukt ist mit Öl durchtränkt. Die Krystalle wurden abgesaugt; nach Umkristallisieren aus Alkohol wurden 7 g davon gewonnen mit dem Schmp. 78°, der den Literaturangaben¹⁾ für Diphenylcarbonat entspricht. Die Mischprobe ließ keine Schmelzpunktsdepression beobachten. Das ölige Reaktionsprodukt wurde mit CaCl_2 getrocknet und im Vakuum bei 17 mm destilliert; dabei wurden zwei Hauptfraktionen: 57—58° etwa 2 g (Ausgangscarbonat) und 103—104° etwa 2,5 g (dem Anschein nach Phenylmethylcarbonat) erhalten.

14. Die Umsetzung des „Diphosgens“ mit Natriumphenolat

Zur erkalteten Lösung von 23,5 g Phenol und 10 g Ätzatron in 75 ccm Wasser wurden allmählich, unter energischem Schütteln, 50 g „Diphosphen“ zugesetzt. Es wurde schwache Erwärmung beobachtet; das zuerst ölige Reaktionsprodukt krystallisierte bald. Die Krystalle wurden auf Tontellern getrocknet und dreimal aus Äther umkristallisiert. Die reine Substanz stellt schöne, farblose, schwach riechende Nadeln dar vom Schmp. 70,5°. Nach der Analyse erwies sich die Substanz als Phenyltrichlormethylcarbonat, $\text{C}_6\text{H}_5\text{O.CO.O.CCl}_3$.

0,8101 g gaben 0,4226 g CO_2 und 0,0565 g H_2O .

0,1821 g verbrauchten bei der Titration 15,55 ccm 0,1-n- AgNO_3 .

0,1028 g " " " " 12,04 ccm 0,1-n- AgNO_3 .

Berechnet für $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{Cl}_3$:

	C	H	Cl	Gefunden:
	87,57	1,96	41,68	87,17 — %
				2,04 — "
				41,74 41,18 "

Diese Verbindung ist von Kling²⁾ und Mitarbeitern erhalten worden; diese Autoren geben ihr den Schmp. 66°, sie haben aber weder ihre Eigenschaften, noch die Resultate der Analysen mitgeteilt.

¹⁾ Bischoff u. Hedenström, Ber. 35, 3434 (1902).

²⁾ Kling, Florentin, Lassieur u. Schmutz, a. a. O.

15. Die Zersetzung des Phenyltrichlormethyl-carbonats beim Erhitzen

15 g Carbonat wurden auf dem Ölbad am Rückflußkühler erhitzt und das entwickelte Phosgen in Anilinlösung aufgenommen. Der Carbonatzerfall beginnt erst bei 180°. Bei 210° war das gesamte Carbonat nach 3 Stunden zersetzt. Man erhielt dabei 12 g Diphenylharnstoff. Der Kolbenrückstand — dunkle Flüssigkeit — ging bei der Vakuumdestillation fast völlig bei 82° (15 mm) über. 8,5 g reine Substanz wurden gewonnen, die nach Siedepunkt und Analyse Phenylchlorcarbonat, C_6H_5OCOCl , darstellte. [Für dieses Carbonat wurde als Sdp. 97—98° bei 25 mm angegeben.¹⁾]

0,1890 g verbrauchten bei der Titration 8,5 ccm 0,1-n-AgNO₃.

Berechnet für $C_6H_5O_2Cl$:	Gefunden:
Cl 22,66	22,49 %

16. Die Einwirkung von Isoamylalkohol auf Phenyltrichlormethylcarbonat

Es wurden 12,2 g $C_6H_5OCOOCl_3$ mit 18 g $C_6H_{11}OH$ zur Reaktion gebracht (3 Mol Alkohol auf 1 Mol Carbonat). Beim Erhitzen beginnt allmählich die HCl-Entwicklung. Beim Fraktionieren des Produktes gelang es, das Diisoamylcarbonat (Sdp. 122° bei 16 mm) und die höhersiedende Fraktion (Sdp. 148° bei 16 mm), dem Anschein nach Phenylisoamylcarbonat, abzutrennen.

17. Die Einwirkung von Anilin auf Phenyltrichlormethylcarbonat

Zur Lösung von 6,2 g Carbonat in 100 ccm Äther wurden unter Schütteln und Abkühlung 13,5 g Anilin in 150 ccm Äther zugesetzt (6 Mol Anilin auf 1 Mol Carbonat). Es wurde eine bedeutende Erhitzung und Ausscheidung eines voluminösen weißen Niederschlages beobachtet. Nach einigen Stunden wurde der Niederschlag filtriert und erwies sich nach dem Auswaschen mit Wasser als reiner Diphenylharnstoff (4,5 g). Aus der Äther-

¹⁾ Barral u. Morel, Bull. [3] 21, 727 (1899).

lösung wurden 4,7 g Phenyl-N-phenylurethan, $C_6H_5 \cdot O \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$, vom Schmp. 126° gewonnen [Morel¹⁾] gibt für diese Substanz den Schmp. $125,5^\circ$ an).

0,2197 g gaben 18,0 ccm N bei 12° und 738 mm.

Berechnet für $C_{15}H_{11}O_2N$:	Gefunden:
N 6,57	6,77 %

18. Die Einwirkung von Natriumphenolat auf Phenyltrichlormethylcarbonat

Zur Lösung von 2,8 g Phenol und 1,2 g Ätznatron in 20 ccm Wasser wurden 2 g Carbonat zugesetzt (1 Mol Carbonat auf 3 Mol Phenolat). Die Mischung wurde auf dem Wasserbade unter heftigem Umschütteln erhitzt. Die beim Erkalten abgeschiedenen Krystalle von Diphenylcarbonat (3,5 g) hatten nach einer Krystallisation aus Alkohol einen scharfen Schmp. 78° . Die Mischprobe zeigte keine Schmelzpunktsdepression.

19. Die Umsetzung von Isoamylalkohol mit „Triphosgen“

10 g frisch umkristallisiertes, fein zerriebenes „Triphosgen“ (Schmp. 78°) wurden mit 4,4 g Isoamylalkohol gemischt ($1\frac{1}{2}$ Mol Alkohol auf 1 Mol „Triphosgen“). Leicht gelbgefärbte Mischung entwickelte beim Erhitzen auf dem Wasserbade reichlich Chlorwasserstoff mit etwas Phosgen. Aus dem flüssigen Reaktionsprodukt gelang es, 4 g Isoamylchlorcarbonat, $C_6H_{11}OCOCl$ (Sdp. 60° bei 15 mm und 153° bei 751 mm) und 7,5 g Isoamyltrichlormethylcarbonat (Sdp. 113° bei 15 mm) zu erhalten.

20. Die Umsetzung von Anilin mit „Triphosgen“

Zur Lösung von 3 g „Triphosgen“ in 100 ccm Äther wurden 11,3 g Anilin in 50 ccm Äther zugetropft (12 Mol Anilin auf 1 Mol Triphosgen). Die Reaktion war von erheblicher Temperaturerhöhung begleitet. Der Niederschlag lieferte (nach Auswaschen mit Wasser) 4,5 g Diphenylharnstoff (Schmp. 293°); es

¹⁾ Morel, Bull. [3] 21, 827 (1899).

war das einzige Reaktionsprodukt außer salzaurem Anilin. Die Ätherlösung ergab nur Spuren von Diphenylharnstoff.

21. Die Umsetzung von Natriumphenolat mit „Triphosgen“

a) Zu 9,3 g Phenol und 4 g Ätznatron in 500 ccm Wasser wurden 18 g „Triphosgen“ zugesetzt (1 Mol „Triphosgen“ auf 2 Mol Phenolat). Das Gemisch erwärme sich schwach und wurde eine Stunde geschüttelt. Der gebildete unlösliche Niederschlag wurde filtriert und getrocknet (Ausbeute 20,3 g). Das Produkt hatte den unscharfen Schmp. 68—66°. Beim Erhitzen im Vakuum wurde eine erhebliche Menge des nicht verbrauchten „Triphosgen“ entfernt (Sdp. 110—112° bei 17 mm). Der Rückstand wurde aus Äther umkristallisiert und ergab etwa 5 g Diphenylcarbonat (Schmp. 78°). Der in den Mutterlaugen gebliebene Teil erwies sich als unreines Phenyltrichlormethylcarbonat; es ist aber nicht gelungen, das letztere völlig rein zu erhalten.

b) In der gleichen Weise wurden 3,8 g Phenol und 1,6 g Ätznatron in 15 ccm Wasser mit 2 g „Triphosgen“ zur Reaktion gebracht (1 Mol „Triphosgen“ auf 6 Mol Phenolat). Das kristallinische Reaktionsprodukt (4 g) wurde mit Wasser gewaschen und aus Alkohol umkristallisiert. Es zeigte den scharfen Schmp. 77,5—78° und wurde als Diphenylcarbonat identifiziert; diese Substanz wurde mit einer Ausbeute von über 90% der Theorie erhalten, sie war unter diesen Bedingungen das einzige organische Reaktionsprodukt.

Moskau, Laboratorium von Prof. Dr. S. S. Nametkin.

35-965

Beitrag zur Theorie der Färbevorgänge (Modellversuche)

Von Paul Pfeiffer, Olga Angern, Liu Wang, Robert Seydel
und Kurt Quehl

Mit 12 Figuren

(Eingegangen am 18. Januar 1980)

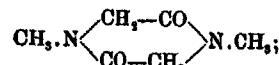
Nach unseren heutigen Anschauungen bestehen Seide und Wolle im wesentlichen aus Eiweißstoffen polypeptidartiger Struktur, so daß sie den Doppelcharakter von Aminosäuren und Säureamiden haben. Eine Zeitlang wurde die Ansicht vertreten, daß auch Dioxopiperazinringe, also zyklische Doppelamide ($-\text{NH}-\text{CHR}-\text{CO}-$)_n, einen wesentlichen Anteil am Aufbau der beiden Fasern haben, doch hat man diese Ansicht wieder fallen gelassen; ob höher molekulare Polypeptidanhydride ($-\text{NH}-\text{CHR}-\text{CO}-$)_n Bausteine der Wolle und Seide sind, läßt sich heute noch nicht sagen, zumal solche Gebilde noch nicht synthetisch zugänglich sind.

Will man nun Klarheit darüber gewinnen, ob bei den Färbevorgängen chemische Kräfte in Betracht kommen oder nicht, so geht man zweckmäßig so vor, daß man zunächst einmal das Verhalten einfacher Aminosäuren und einfacher Säureamide gegen Farbstoffe studiert, um so festzustellen, ob die funktionellen Gruppen der letzteren überhaupt chemische Affinität zu Aminosäuren und Säureamiden haben. Auf Grund solcher Modellversuche kann man hoffen, eine sicherere Grundlage als es bisher möglich war, für alle weiteren Diskussionen über die eigentlichen Färbevorgänge, die ja sicher recht komplexer Natur sind, zu gewinnen. Auch kann man hoffen, so die Bedeutung der beiden wichtigsten funktionellen Gruppen der Farbstoffe, der chromophoren und der salzbildenden (auxochromen) Gruppen, für den Farbstoffcharakter und den Färbeprozeß klarer als bisher zu erkennen.

Die ersten Versuche dieser Art hat der eine von uns in Gemeinschaft mit Olga Angern¹⁾ und Liu Wang²⁾ ausgeführt und bereits an anderer Stelle publiziert. Diese Versuche sind inzwischen durch Robert Seydel und vor allem durch Kurt Quehl wesentlich erweitert und zu einem gewissen vorläufigen Abschluß gebracht worden. In der vorliegenden Arbeit soll nun zunächst im Zusammenhang über unsere Modellversuche berichtet werden; dann folgen die experimentellen Daten, die durch R. Seydel und K. Quehl neu hinzugekommen sind.

Zweckmäßig gehen wir so vor, daß wir zunächst einmal das Verhalten chromophorer Gruppen gegen Aminosäuren und Säureamide erörtern und dann in einem zweiten Abschnitt das Verhalten auxochromer Gruppen und in einem dritten das der Farbstoffe besprechen.

Als Säureamid wurde bei unseren Versuchen stets Sarcosinhydrid gewählt:



es besitzt einen scharfen Schmelzpunkt in günstiger Lage und eignet sich daher gut als Bestandteil binärer Gemische bei der Aufnahme von Aufbau-Schmelzdiagrammen nach dem Verfahren von H. Rheinboldt; auch empfiehlt sich seine Wahl deshalb, weil es seiner Konstitution nach den Säureamidgruppierungen der Polypeptide recht nahe steht. Von Aminosäuren kamen Glykokoll, Phenylalanin, Glycylglycin usw. zur Verwendung.³⁾

a) Verhalten chromophorer Gruppen gegen Aminosäuren und Säureamide

Wichtige chromophore Gruppen sind der Azorest—N=N— und das Carbonyl >C=O.

Nach den Aussagen der Aufbau-Schmelzdiagramme ver-

¹⁾ Z. angew. Ch. 39, 253 (1926).

²⁾ Z. angew. Ch. 40, 983 (1927).

³⁾ Der Anteil von Olga Angern ist durch A., der von Liu Wang durch W., der von Robert Seydel durch S. und der von Kurt Quehl durch Q. gekennzeichnet.

Theorie der Färbevorgänge



bindet sich Sarkosinanhydrid weder mit Azobenzol¹⁾ und p-Methoxyazobenzol¹⁾, noch mit Xanthon²⁾ und Alizarin-dimethyläther³⁾, so daß weder die Azo- noch die Carbonylgruppe chemische Affinität zum Sarkosinanhydrid besitzt.

Daß auch Aminosäuren indifferent gegen chromophore Gruppen sind, ergibt sich aus der Tatsache, daß sie sich nicht mit p-Methoxyazobenzol vereinigen lassen.⁴⁾ Hiermit im engsten Zusammenhang steht der Befund, daß sich Verbindungen, welche die funktionellen Gruppen der Aminosäuren einzeln enthalten, also die Carbonsäuren und die Amine (inkl. Ammoniak) nicht mit Chromogenen verbinden.⁴⁾ So krystallisieren Azobenzol und Anthrachinon unverändert aus Eisessig und Buttersäure aus; auch zeigen die Aufbau-Schmelzdiagramme, daß sich p-Toluylsäure weder mit Azobenzol noch mit Acetyl biphenyl und α -Methoxyanthrachinon vereinigt (siehe die Kurvenbilder I, II und III). Die Schmelzkurven haben weder Knicke noch Maxima.

Leitet man über die Chromogene Azobenzol und Anthrachinon Ammoniak, so findet keine Addition statt; auch gegen Piperidin sind sie völlig indifferent, sie krystallisieren aus diesem Amin wieder unverändert aus. Negativ verliefen auch die Versuche, β -Naphthylamin an Azobenzol und Acetyl biphenyl anzulagern. Die betreffenden Aufbau-Schmelzdiagramme (IV und V) entsprechen denen reiner Konglomerat-systeme.

Mit α -Methoxyanthrachinon gibt aber β -Naphthylamin eine gut krystallisierte, schön orangerot gefärbte Verbindung von der Formel:



deren Zusammensetzung sowohl durch die Analyse der Krystalle wie auch durch die Form des Aufbau-Schmelzdiagramms (VI) sichergestellt wurde. Sie gehört zur großen Gruppe chinhydronartiger Substanzen, hat aber für die Färbetheorie keine weitere Bedeutung, da ja die den natürlichen Aminosäuren zugrunde liegenden Amine den NH₂-Rest in aliphatischer und nicht in aromatischer Bindung enthalten.

¹⁾ A.

²⁾ W.

³⁾ A.

⁴⁾ Q.

Insgesamt müssen wir feststellen, daß die chromophoren Gruppen keine Affinität zu den funktionellen Gruppen der Wolle und Seide haben.

b) Verhalten salzbildender (auxochromer) Gruppen
gegen Aminosäuren und Säureamide

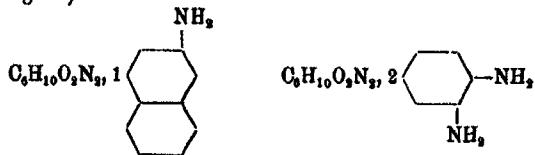
Die wichtigsten salzbildenden Gruppen sind bekanntlich die Aminogruppe, das phenolische Hydroxyl, die Carboxylgruppe und der Sulfonsäurerest. Dementsprechend wollen wir zunächst das Verhalten aromatischer Amine gegen Aminosäuren und Säureamide betrachten; dann werden wir der Reihe nach das Additionsvermögen der Phenole, Carbonsäuren und Sulfonsäuren näher untersuchen.

1. Additionsvermögen der aromatischen Amine

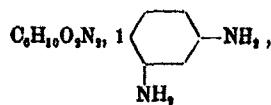
Über das Verhalten der aromatischen Amine gegen Aminosäuren können wir nicht viel mitteilen. Glykokoll und Glycylglycin sind fast unlöslich in Anilin, lagern auch kein Anilin an; Phenylalanin löst sich zwar in heißem Anilin und auch in heißem Dimethylanilin. Aus der Anilinlösung krystallisiert aber beim Erkalten unverändertes Phenylalanin aus; die in der Wärme gesättigte Dimethylanilinlösung gibt beim Erkalten überhaupt keine Ausscheidung.

Während so die Tendenz der aromatischen Amine, sich mit Aminosäuren zu vereinigen, recht gering ist, zeigen sie eine ausgesprochene Tendenz sich an Sarkosinanhydrid, also an ein Säureamid anzulagern.

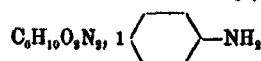
So geben nach den Aussagen der Aufbau-Schmelzdiagramme die Amine: β -Naphthylamin, o-Phenyldiamin und m-Phenyldiamin mit Sarkosinanhydrid die Verbindungen¹⁾:



¹⁾ W.

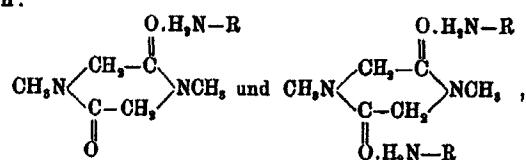


denen sich noch die Anilin-Verbindung¹⁾:



anschließt, die sich beim Erkalten einer heißen Lösung des Anhydrids in Anilin in krystallinischer Form abscheidet.

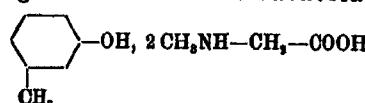
Über die Konstitution dieser Molekülverbindungen läßt sich so viel mit Sicherheit aussagen, daß die gegenseitige Verknüpfung der Komponenten durch die Amin-Wasserstoffatome bedingt wird, da sich weder Dimethylanilin noch n-Dibenzyl-β-naphthylamin mit Sarkosinanhydrid vereinigen. Unter Berücksichtigung der großen Additionsfähigkeit des Carbonylsauerstoffs kommen wir so zu den Konstitutionsformeln:



die ganz denen der Phenolverbindungen des Sarkosinanhydrids entsprechen (siehe den nächsten Abschnitt).

2. Additionsvermögen der Phenole.

Von Phenolverbindungen der Aminosäuren haben wir nur die Verbindung von m-Kresol mit Sarkosin²⁾:



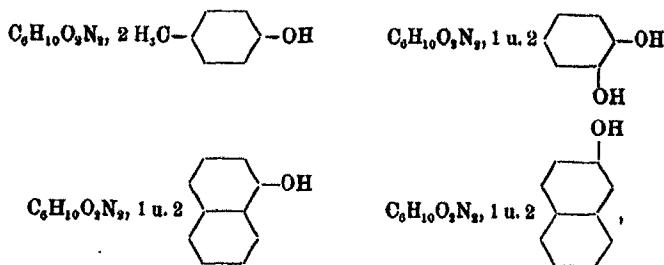
dargestellt, die uns jedenfalls zeigt, daß zwischen Phenolen und Aminosäuren Affinitätsbeziehungen bestehen.

Eingehender wurde das Verhalten der Phenole gegen Sarkosinanhydrid studiert. Durch die Rheinboldtsche Aufbau-Schmelzmethode ließ sich die Existenz der folgenden Verbindungen sicher nachweisen³⁾:

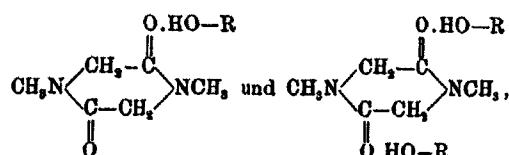
¹⁾ Q.

²⁾ Q.

³⁾ W.



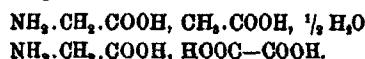
von denen die meisten aus geeigneten Lösungsmitteln auch in gut krystallisierter Form erhalten werden konnten. Daß auch hier, wie bei den entsprechenden Aminverbindungen, die gegenseitige Verknüpfung der Komponenten durch reaktionsfähige Wasserstoffatome bedingt wird — es handelt sich hier um Hydroxylwasserstoffatome — ergibt sich ganz eindeutig aus der Tatsache, daß im Gegensatz zum α -Naphthol sein Methyläther ganz indifferent gegen Sarkosinanhhydrid ist. Wir kommen so zu den Konstitutionsformeln:



wobei die Frage nach der mehr oder weniger heteropolaren Natur der Restaffinitätsabsättigung vorläufig unentschieden bleiben muß.

3. Additionsvermögen der Carbonsäuren.

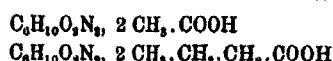
Daß sich die Carbonsäuren mit Aminosäuren zu salzartigen Stoffen vereinigen lassen, geht schon aus den Angaben der Literatur hervor; es finden sich dort die folgenden Verbindungen des Glykokolls erwähnt:



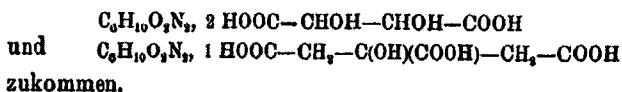
Wir selbst haben etwas genauer das Verhalten des Sarkosinanhydrids gegen Säuren studiert¹⁾.

¹⁾ Außer den organischen Säuren läßt sich auch die Überchlor-säure mit Sarkosinanhydrid vereinigen.

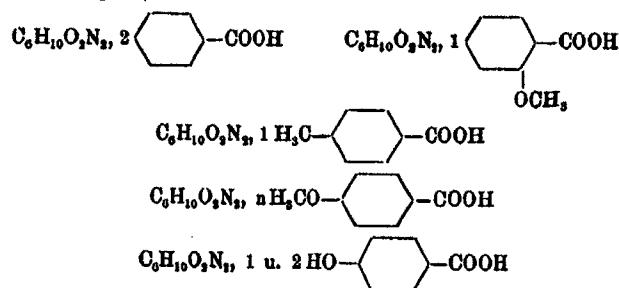
Schon die einfachen aliphatischen Säuren wie Essigsäure und Buttersäure vereinigen sich leicht mit Sarkosinanhydrid; aus den Lösungen des Anhydrids in den beiden Säuren scheiden sich allmählich die Verbindungen¹⁾:



in krystallinischer Form aus. Ihnen schließen sich entsprechende Verbindungen mit Weinsäure und Zitronensäure an²⁾, denen die Formeln:



Von aromatischen Säuren wurden Benzoësäure, p-Toluylsäure, o-Methoxybenzoësäure, p-Methoxybenzoësäure und p-Oxybenzoësäure an Sarkosinanhydrid angelagert.³⁾ Die Existenz und Zusammensetzung der einzelnen Verbindungen⁴⁾:



ergibt sich aus den Aufbau-Schmelzdiagrammen⁵⁾, wie auch aus den Analysen der aus geeigneten Lösungsmitteln erhaltenen Krystalle. Der Konstitution nach haben wir es hier wohl mit echten Salzen zu tun.

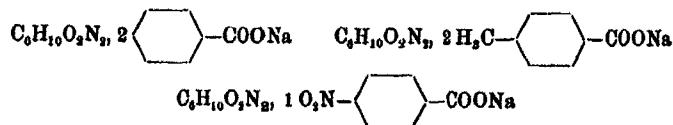
¹⁾ S. ²⁾ Q.

³⁾ Verwandt mit diesen Verbindungen ist das Benzoat des Harnstoffs $(\text{H}_3\text{N})_2\text{C}=\text{O}$, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{COOH}$.

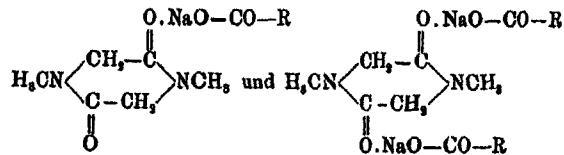
⁴⁾ S.

⁵⁾ Die Zusammensetzung der Verbindung der p-Methoxybenzoësäure mit Sarkosinanhydrid lässt sich aus dem Diagramm nicht eindeutig entnehmen; aus Lösungen werden in diesem Falle stets die einzelnen Komponenten erhalten.

Färбetheoretisch interessant ist die weitere Beobachtung, daß sich nicht nur die freien Carbonsäuren, sondern auch ihre Natriumsalze mit Sarkosinanhydrid vereinigen. Es konnten die drei Verbindungen¹⁾:



isoliert werden, deren Konstitution durch die Formeln:



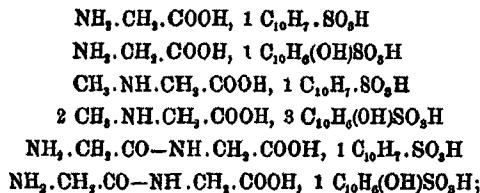
wiedergegeben werden kann.²⁾

4. Additionsvermögen der Sulfonsäuren.

Da sich nach Obigem die Aminosäuren leicht mit Carbonsäuren vereinigen lassen, so war zu erwarten, daß die Sulfonsäuren ganz analoge Verbindungen geben würden. Diese ließen sich in der Tat leicht darstellen, was um so wichtiger ist, als sulfurierte Farbstoffe eine große Rolle in der Farbpraxis spielen.

Von Aminosäuren kamen Glykokoll, Sarkosin und Glycylglycin zur Untersuchung, von Sulfonsäuren α -Naphthalinsulfosäure und 2,6-Naphtholsulfosäure.

Wir analysierten die folgenden Verbindungen³⁾:



¹⁾ Q.

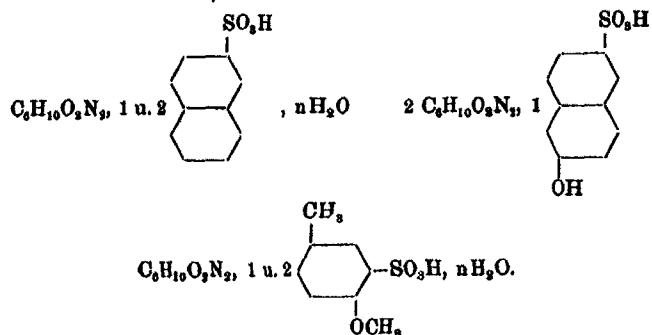
²⁾ Von Interesse sind auch die beiden Calciumverbindungen:

$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ und $3 \text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2 \cdot \text{CaBr}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ (Q.).

³⁾ Q.

sie krystallisieren leicht aus wässriger Lösung, sind recht stabil und gehören sicher zu den echten Salzen, in denen die NH₂-Gruppe der Aminosäure durch die SO₃H-Gruppe der Sulfinsäure abgesättigt ist.

Diesen sulfonsauren Salzen der Aminosäuren schließen sich entsprechende Verbindungen des Sarkosinanhydrids an, zu deren Darstellung man bald die wässrige, bald die alkoholische Lösung der Komponenten der freiwilligen Krystallisation überläßt¹⁾:



Auch sie gehören zu den echten Salzen.

Alle Versuche, auch sulfonsaure Alkalosalze mit Sarkosinanhydrid zu vereinigen, waren vergeblich. Weder benzolsulfonsaures Natrium und α -naphthalinsulfonsaures Natrium, noch die bekannten Kuppelungskomponenten der Azofarbstoffe, R-Salz und G-Salz, ließen sich an Sarkosinanhydrid anlagern.

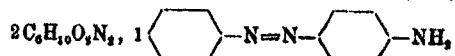
c) Verhalten der Farbstoffe gegen Aminosäuren und Säureamide

Nachdem wir in den vorhergehenden Abschnitten das Verhalten chromophorer und auxochromer (salzbildender) Gruppen gegen Aminosäuren und Säureamide kennengelernt haben, können wir nunmehr dazu übergehen, das Verhalten der Farbstoffe, in denen ja die beiden funktionellen Gruppen miteinander kombiniert sind, gegen unsere Reagenzien zu betrachten.

¹⁾ Q.

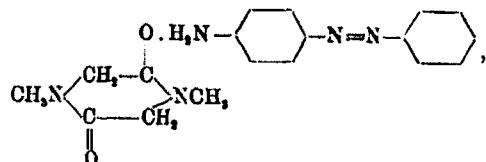
1. Farbstoffe mit auxochromen Aminogruppen

Es wurde nur das Verhalten des Sarkosinanhydrids gegen zwei Aminoazofarbstoffe näher untersucht. Durch Aufnahme der Aufbau-Schmelzdiagramme und durch Krystallisationsversuche ließen sich die beiden Verbindungen¹⁾:



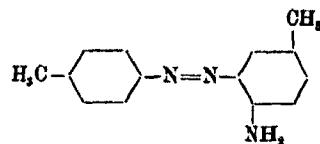
und $C_6H_{10}O_3N_2$, 1 

sicherstellen. Nach den Erfahrungen, die wir über das Verhalten einfacher aromatischer Amine und einfacher Azokörper gegen Sarkosinanhidrid gemacht haben, werden wir diesen Verbindungen Formeln der folgenden Art zuschreiben:



also annehmen, daß die auxochrome Aminogruppe die Verknüpfung der Komponenten übernimmt.

Während so die zur Aminogruppe para-ständige Azogruppe keine störende Wirkung auf die Anlagerungsfähigkeit der ersten ausübt, verhält sich der Aminoazokörper⁸⁾:



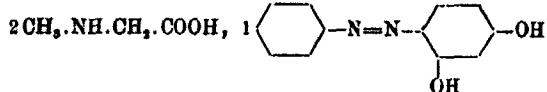
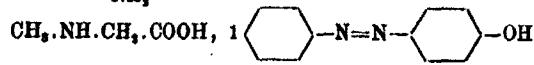
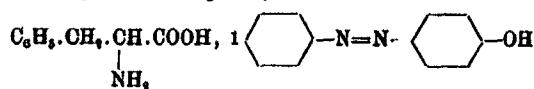
mit ortho-ständiger Azogruppe ganz indifferent gegen Sarkosinanhdyrid (Aufnahme der Auftau-Schmelzkurve XII). Wahrscheinlich findet bei Nachbarstellung der beiden Gruppen eine gegenseitige koordinative Absättigung statt, die durch Sarkosinanhdyrid nicht überwunden werden kann. Daß sich die Oxyazokörper in dieser Beziehung den Aminoazokörpern ganz an die Seite stellen, werden wir im nächsten Abschnitt sehen.

り A.

310

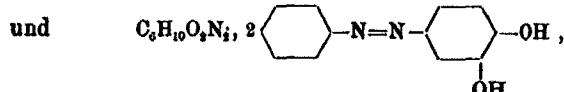
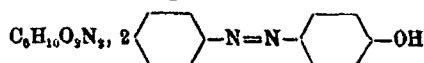
2. Farbstoffe mit auxochromen Hydroxylgruppen

Von hierhergehörigen Farbstoffen sind Oxyazokörper, Oxyketone und Oxychinone näher untersucht worden. Daß sich Oxyazokörper mit Aminosäuren vereinigen lassen, zeigen die folgenden Beispiele¹⁾:

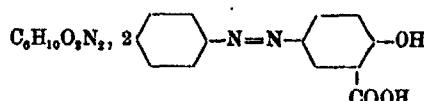


Alle drei Verbindungen sind gut krystallisiert.

Von Vereinigungen der Oxyazokörper mit Sarkosinanhydrid wurden die folgenden beiden untersucht¹⁾:

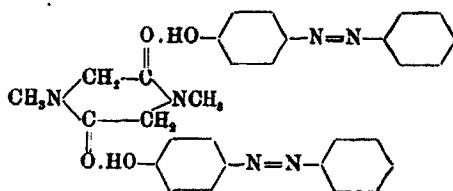


denen sich noch eine Verbindung der Salicylsäurerreihe¹⁾:



anschließt.

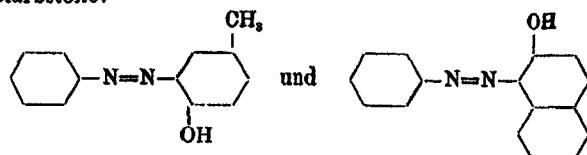
Es unterliegt keinem Zweifel, daß wir unsere Additionsprodukte im Sinne der Formel:



¹⁾ A.

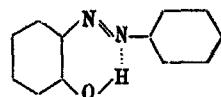
schreiben müssen, da ja den chromophoren Gruppen kein Additionsvermögen für Sarkosinanhydrid zukommt. Daß wir gerade den Hydroxylwasserstoff für die gegenseitige Verknüpfung der Komponenten verantwortlich machen, ist nach dem weiter oben über das Verhalten einfacher Phenole gegen Sarkosinanhydrid Gesagten wohl selbstverständlich. Unterstützt wird diese Auffassung durch das indifferenten Verhalten des Methyläthers des p-Oxyazobenzols gegen Sarkosinanhydrid.

Als indifferent gegen Sarkosinanhydrid haben sich auch die ortho-Oxyazokörper erwiesen. So lassen sich die beiden Azofarbstoffe:

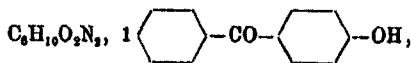
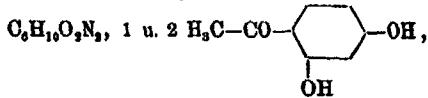


nicht mit Sarkosinanhydrid vereinigen.¹⁾ Die betreffenden Aufbau-Schmelzdiagramme haben auf den Schmelzkurven weder Knicke noch Maxima.

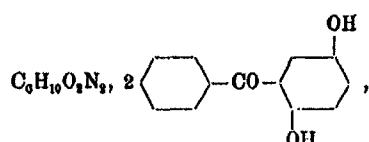
Die o-Oxyazokörper zeigen also ein ganz analoges Verhalten wie die o-Aminoazokörper. Wir nehmen wiederum an, daß der Mangel an Affinität durch intramolekulare Restaffinitätsabsättigung bedingt wird, etwa im Sinne der Formel:



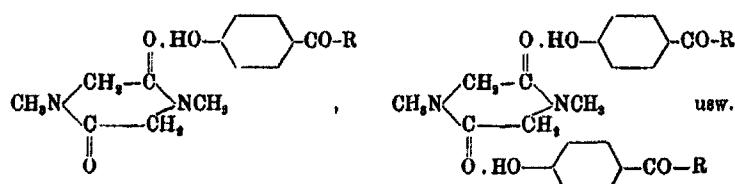
Ebenso wie die Oxyazokörper lassen sich auch die Oxyketone leicht mit Sarkosinanhydrid vereinigen. So konnten wir durch Aufnahme der Aufbau-Schmelzdiagramme die folgenden vier Verbindungen¹⁾:



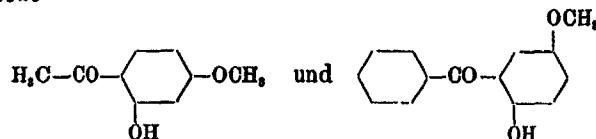
¹⁾ W.



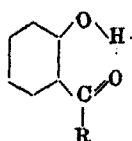
denen die Konstitutionsformeln:



zukommen, sicherstellen. Daß sich die beiden ortho-Oxyketone

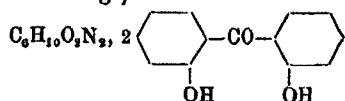


nicht mit Sarkosinanhydrid verbinden¹⁾), steht in Übereinstimmung mit unseren Kenntnissen über das Verhalten der ortho-Oxyazokörper und läßt sich durch die folgende Schreibweise der o-Oxyketone:



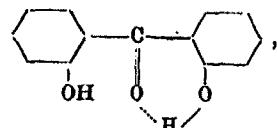
aufz einfacheste erklären.

Einen Fall besonderer Art haben wir beim o,o'-Dioxybenzophenon, welches mit Sarkosinanhydrid die gut krystallisierte Molekülverbindung¹⁾:



gibt, trotzdem nur orthoständige Hydroxyle vorhanden sind.
Erteilen wir dem Dioxybenzophenon die Konstitutionsformel:

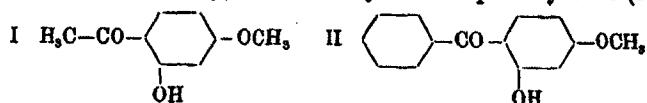
¹⁾ W.



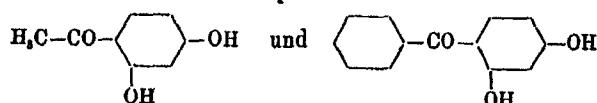
nehmen also an, daß sein Carbonyl nur eine Hydroxylgruppe in Beschlag nimmt, so bleibt das zweite Hydroxyl reaktionsfähig, kann sich also an ein Carbonyl des Sarkosinanhydrids anlagern.

Die Reaktionsträgheit orthoständiger Hydroxyle äußert sich außer gegen Sarkosinanhydrid vor allem auch gegen Ammoniak und Amine, also gegen die basische Gruppe der Aminosäuren.¹⁾

Weder Päonol (I) noch Benzoylresorcin-p-methyläther (II)

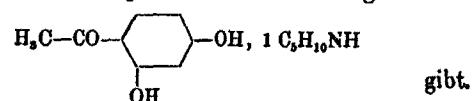


lagern beim Überleiten von trockenem NH_3 Ammoniak an, während sich ihre Grundkörper:



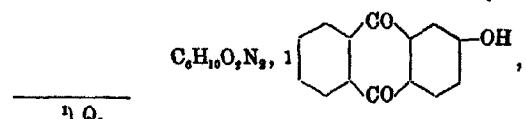
glatt mit Ammoniak vereinigen (am p-ständigen Hydroxyl).

Auch gegen Piperidin ist Päonol ganz indifferent, während Resacetophenon mit Piperidin die Verbindung



Den Oxyketonen aufs engste verwandt sind die Oxychinone, von denen wir einige Vertreter der Anthrachinonreihe untersucht haben.

Von den beiden Monoxyanthrachinonen vereinigt sich nur das 2-Oxyanthrachinon mit Sarkosinanhydrid:

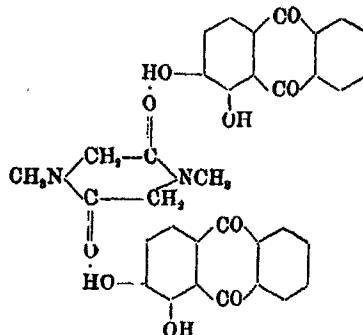


1) Q.

während das 1-Oxyanthrachinon, dessen Hydroxyl in ortho-Stellung zum Carbonyl steht, reaktionslos ist.¹⁾

Indifferent gegen Sarkosinanhydrid sind auch das Chinizarin (1,4-Dioxanthrachinon) und der Alizarin- β -methyläther, so daß, ebenso wie in der Azo- und Ketoreihe, auch in der Chinooreihe das orthoständige Hydroxyl nur noch geringe Restaffinitätsbeträge besitzt.¹⁾

Alizarin selbst lagert natürlich Sarkosinanhydrid an, da ja ein β -Hydroxyl vorhanden ist.¹⁾ Dem Additionsprodukt kommt die folgende Konstitutionsformel zu:



Dem Verhalten der Oxyanthrachinone gegen Sarkosinanhydrid entspricht im weitgehenden Maße das Verhalten dieser Verbindungen gegen Ammoniak und Amine.

Pyridin ist direkt ein Reagens auf β -ständige Hydroxyle.²⁾ Die Oxyanthrachinone nehmen stets so viele Moleküle Pyridin auf, als β -Hydroxyle vorhanden sind. Besitzt ein Oxyanthrachinon nur α -Hydroxyle, dann scheidet es sich aus seiner Pyridinlösung wieder unverändert aus. So geben 2-Oxyanthrachinon und Alizarin Monopyridinsalze, während 1-Oxyanthrachinon und Chinizarin indifferent gegen Pyridin sind. Daß Naphthazarin kein Pyridin addiert,³⁾ steht in bester Übereinstimmung mit der von Dimroth⁴⁾ bewiesenen Formel, nach der ein 1,4-Dioxynaphthochinon vorliegt.

¹⁾ W.

²⁾ P. Pfeiffer, Ann. Chem. 398, 190 (1918).

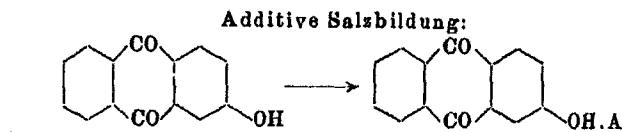
³⁾ P. Pfeiffer, Ber. 60, 114 (1927).

⁴⁾ Dimroth u. Ruck, Ann. Chem. 446, 123 (1928).

Ammoniak¹⁾ wird zwar sowohl vom 1-Oxyanthrachinon als auch vom 2-Oxyanthrachinon angelagert; während sich aber das Ammoniakat des 2-Oxyanthrachinons im trockenen Luftstrom nicht verändert, verliert das Ammoniakat des 1-Oxyanthrachinons unter diesen Bedingungen schnell seinen gesamten Ammoniakgehalt. Daß sich vom Alizarin ein stabiles, vom Alizarin- β -methyläther aber ein labiles Monoammoniakat ableitet, ist in bester Übereinstimmung mit dem Verhalten der beiden Monooxyanthrachinone. Nur das Chinizarin gibt gegen die Regel ein stabiles Monoammoniakat. Hier scheinen sich die beiden α -Hydroxyle aus noch unbekannten Gründen gegenseitig zu unterstützen.

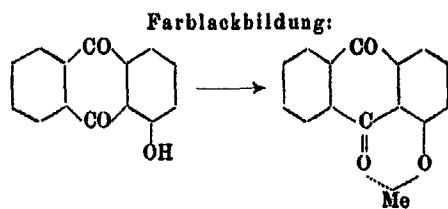
Piperidin²⁾ gibt wie Ammoniak mit 2-Oxyanthrachinon und Alizarin stabile, tieffarbige, salzartige Verbindungen; diese enthalten auf je 1 Mol. des Oxyketons ein Molekül Piperidin. Auch 1-Oxyanthrachinon und Alizarin- β -methyläther addieren Piperidin zu tieffarbigen Verbindungen; diese sind aber, wie zu erwarten, so leicht zersetzblich, daß sie schon beim Aufbewahren auf Ton in kurzer Zeit ihren gesamten Piperidineinhalt wieder abgeben. Ein besonderes Verhalten zeigt wiederum Chinizarin; erwärmt man Chinizarin kurze Zeit mit Piperidin, so tritt partielle Substitution ein und es entsteht ein Gemisch verschiedener Substanzen.

Nehmen wir zu dem geschilderten Verhalten der Oxyanthrachinone gegen Sarkosinanhidrid, Pyridin, Ammoniak und Piperidin noch unsere Kenntnisse über die Fähigkeit der Oxyanthrachinone zur inneren Komplexsalzbildung³⁾ hinzu, so kommen wir zu dem wichtigen Resultat, daß bei der additiven Salzbildung die β -Hydroxyle den α -Hydroxylen weit überlegen sind, während gerade umgekehrt die innere Komplexsalzbildung (Farblackbildung) eine Funktion der α -Hydroxyle ist:



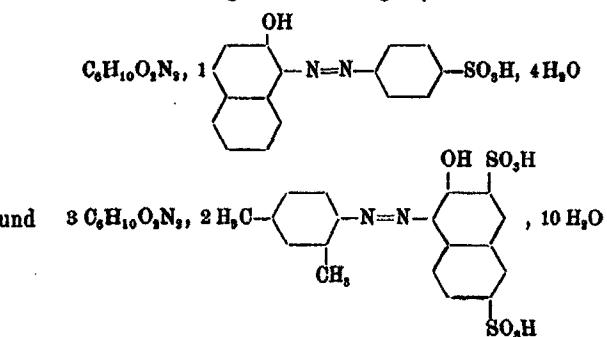
¹⁾ Q.; vgl. hierzu E. Briner u. A. Morf, Helv. chim. acta 11, 926 (1928).

²⁾ Q.
³⁾ P. Pfeiffer und Mitarbeiter, Ann. Chem. 398, 187 (1919); O. Dimroth u. Ruck, a. a. O.



3. Sulfurierte Farbstoffe

Von sulfurierten Azofarbstoffen nahmen wir zu unserer Untersuchung die Farbsäuren des β -Naphtholorange und des Ponceau-2R. Sie geben mit Sarkosinanhydrid in alkoholischer bzw. wässriger Lösung die gut krystallisierten und durchaus luftbeständigen Verbindungen¹⁾:



Da in den beiden Farbstoffsäuren die Hydroxyle orthoständig zum Azorest sind, so muß die Verknüpfung der Komponenten durch die Sulfoxyle erfolgen. Diese Verknüpfung ist wegen der stark sauren Natur der Sulfonsäuren sicher eine rein salzartige (heteropolare).

d) Zusammenfassung der Resultate

Die funktionellen Bausteine der Wolle und Seide, also die Aminosäuren und die Säureamide, haben ausgesprochene Affinität zu den Farbstoffen verschiedenster Art, mit denen sie gut charakterisierte Additionsprodukte stöchiometrischer Zusammensetzung geben. In diesen Additionsprodukten wird

¹⁾ Q.

Journal f. prakt. Chemie [2] Bd. 120.

die gegenseitige Bindung der Komponenten durch die auxochromen (salzbildenden) Gruppen, also je nach dem vorliegenden Fall durch Aminreste, Hydroxyle, Carboxyle oder Sulfoxyle bedingt, während die chromophoren Gruppen keine Affinität zu Aminosäuren und Säureamiden haben. Hydroxyle und Aminreste, die sich in ortho-Stellung zum Chromophor befinden, zeigen kein Additionsvermögen, oder nur ein sehr abgeschwächtes.

Die Vereinigungen der Farbstoffe mit Aminosäuren und Säureamiden stellen alle denkbaren Übergänge zwischen lockeren Molekülverbindungen und stabileren Verbindungen salzartigen Charakters dar. Zu den ersteren gehört z. B. die Vereinigung von Sarkosinanhydrid mit p-Aminoazobenzol, welche in der Schmelzkurve nur durch einen Knick bei etwa 108° und nicht durch ein Maximum charakterisiert ist, also unter Zersetzung schmilzt, zu den letzteren vor allem die Verbindung von Sarkosinanhydrid mit der Säure des Ponceau-2R, welche sich aus der wäßrigen Lösung der Komponenten krystallinisch ausscheidet, durchaus luftbeständig ist und beim Erhitzen nur den Wassergehalt verliert, ohne sich weiter zu zersetzen.

e) Bedeutung der Resultate für die Färbetheorie

Für die Färbetheorie haben wir durch unsere Modellversuche das wesentliche Resultat erhalten, daß beim Anfärbeln von Wolle und Seide den chemischen Kräften eine ganz wesentliche Rolle zukommen muß, da ja die funktionellen Bausteine der beiden Fasern ausgesprochene chemische Affinität zu Farbstoffen verschiedenster Art besitzen, eine Affinität, die sich in der Existenz echter chemischer Verbindungen zwischen diesen Bausteinen und zahlreichen Farbstoffen äußert.

Über diese chemischen Kräfte können wir aussagen, daß sie von den auxochromen (salzbildenden) Gruppen der Farbstoffe ausgehen und daß die chromophoren Gruppen für die gegenseitige Bindung von Faser und Farbstoff nicht in Betracht kommen, daß ferner Hydroxyle und Aminogruppen, die in ortho-Stellung zu den chromophoren Gruppen stehen, in ihrer Additionsfähigkeit stark abgeschwächt sind. Ob diese chemischen Kräfte denen normaler Molekülverbindungen ent-

sprechen oder aber mehr oder weniger heteropolarer Natur sind, kann von vornherein nicht gesagt werden; je nach dem vorliegenden System wird bald der eine, bald der andere Fall zutreffen.

Diese chemischen Kräfte werden dann zu echten, stöchiometrisch zusammengesetzten Verbindungen von Farbstoff und Faser führen, wenn die in Betracht kommenden funktionellen Gruppen der Fasermoleküle sämtlich abgesättigt werden. Beteiligen sich an der gegenseitigen Bindung aber nur die Gruppen der Oberflächenschichten der Fasern, so haben wir es mit sogenannten Adsorptionen zu tun, die sich aber von den eigentlichen chemischen Verbindungen ihrer chemischen Natur nach nicht unterscheiden. Das gleiche gilt für die Lösungszustände, die sich in gewissen Fällen zwischen Farbstoff und Faser ausbilden können; die Kräfte, die dann Farbstoff und Faser zusammenhalten, werden denen lockerer Molekülverbindungen entsprechen.

Um für ein gegebenes System eine Entscheidung zwischen diesen verschiedenen Möglichkeiten treffen zu können, um u. a. auch eine bestimmte Aussage darüber machen zu können, welche salzbildenden Gruppen in erster Linie für die Färbeprozesse in Betracht kommen und welchen von ihnen nur eine sekundäre Bedeutung beizumessen ist, müssen systematische Färbeversuche angestellt werden, wie sie von Kurt H. Meyer¹⁾ schon mit großem Erfolg begonnen worden sind.

Versuchsteil

a) Versuche mit Carbonsäuren

1. Essigsäure + Azobenzol und Anthrachinon

Azobenzol und Anthrachinon scheiden sich aus einer heißen Lösung in Eisessig beim Auskristallisieren wieder unverändert aus.

2. Essigsäure + Sarkosinanhydrid

Zur Darstellung der Molekülverbindung löst man 0,3 g Sarkosinanhydrid in wenig warmem Eisessig und lässt langsam

¹⁾ Kurt H. Meyer u. H. Fikentscher, Mellands Textilberichte von 1926 an.

erkalten. Es scheiden sich dann allmählich große, prismatische Krystalle aus, die im Chlorcalciumexsiccator auf Ton neben Eisessig getrocknet werden.

0,1431 g Subst. verloren beim Erhitzen auf 100° bis zur Gewichtskonstanz 0,0882 g CH_3COOH .

$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2 \cdot 2\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$,
Ber. $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_2$ 45,80 Gef. $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_2$ 46,26

3. Buttersäure + Azobenzol und Anthrachinon.

Azobenzol und Anthrachinon scheiden sich aus heißer Buttersäure beim Erkalten wieder unverändert aus. Die Schmelzpunkte zeigten keine Änderung. Das aus Buttersäure umkristallisierte Anthrachinon gab bei 100° keine Gewichtsabnahme.

4. Buttersäure + Sarkosinanhydrid

Die Verbindung wurde durch Krystallisation des Sarkosinanhydriids aus reiner Buttersäure erhalten. Schöne, farblose Krystallnadeln, die auf Ton im Chlorcalciumexsiccator neben Buttersäure getrocknet wurden. Schmelzpunkt unscharf.

0,1521 g Subst.: 12,0 ccm N (21°, 766 mm).

$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2 \cdot 2\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$, Ber. N 8,80 Gef. N 9,23

5. Weinsäure + Sarkosinanhydrid

Löst man Sarkosinanhydrid und Weinsäure im Molekularverhältnis 1:1 in Wasser und dampft etwas ein, so scheidet sich primär das Anhydrid aus. Nimmt man aber auf 1 Mol Sarkosinanhydrid 2 Mole Weinsäure (a) oder auf 1 Mol Sarkosinanhydrid 3 Mole Weinsäure (b) und löst in Alkohol, so bilden sich in den Lösungen nach teilweisem Eindampfen unregelmäßig ausgebildete Krystalle, die nach dem Trocknen über Chlorcalcium bei 156° schmelzen.

a) 0,1150 g Subst.: 6,2 ccm N (20°, 758 mm). — b) 0,1380 g Subst.: 7,5 ccm N (21°, 757 mm).

$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2 \cdot 2\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$, Ber. N 6,34
Gef. a), 6,26 b) 6,29

Keine Gewichtsabnahme beim Erhitzen auf 100°.

6. Citronensäure + Sarkosinanhydrid

Wird aus Sarkosinanhydrid und Citronensäure (Molekularverhältnis 1:2) in alkoholischer Lösung erhalten. Beim Erkalten der konzentrierten Lösung scheidet sich das Salz in schönen, kleinen Nadeln aus, die nach dem Trocknen über Chlorcalcium bei 179° schmelzen (Salz a). — Entsteht auch bei Anwendung des Molekularverhältnisses 1:1 der Komponenten. Schmelzpunkt wiederum 179° (Salz b).

a) 0,1407 g Subst.: 9,8 ccm N (19°, 757 mm). — b) 0,1215 g Subst.: 8,7 ccm N (21°, 761 mm).

$C_6H_{10}O_3N_2$, $C_6H_8O_7$ Ber. N 8,89
Gef. a) „ 8,11 b) 8,83

Keine Gewichtsabnahme bei 100°.

7. Benzoesäure + Sarkosinanhydrid

Zur Darstellung der Molekülverbindung 1:2 (S.:B.) schmilzt man 0,1 g Sarkosinanhydrid und 0,2 g Benzoesäure vorsichtig zusammen und löst die erstarrte Schmelze in 2 ccm heißem Alkohol. Die gesuchte Verbindung scheidet sich nach dem Erkalten der Lösung im geschlossenen Kölbchen ganz allmählich in schön ausgebildeten, farblosen, langen, sternförmig angeordneten Nadeln ab. Waschen der Krystalle mit wenig Alkohol und Trocknen im Vakuum neben A-Kohle. Schmelzpunkt 97,5°.

0,1598 g Subst.: 10,1 ccm N (18°, 768 mm).

$C_{10}H_{12}O_6N_2$ Ber. N 7,25 Gef. N 7,89

Daten zur Auftau-Schmelzkurve (Kurvenbild VII)

Gewichtsprozente Benzoesäure:

0	20	31	40	46	50	60	70	74	80	90	100
---	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	-----

Auftaupunkte:

145	81	81	81	81	81	81	85	85	85	85	120
-----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	-----

Schmelzpunkte:

146	129	111	92	85	91	96	95	94	106	115	121
-----	-----	-----	----	----	----	----	----	----	-----	-----	-----

Die nach diesen Daten gezeichnete Schmelzkurve besitzt ein Temperaturmaximum beim Molekularverhältnis 1:2 der

Komponenten; das Temperaturmaximum stimmt mit dem Schmelzpunkt der isolierten Verbindung überein.

Da die Benzoësäure beim Erhitzen leicht sublimiert, so müssen die Schmelzpunkte im zugeschmolzenen Kapillarröhrchen bestimmt werden.

8. p-Toluylsäure + Azobenzol

Das angewandte Azobenzol bildete nach dem Umkristallieren aus Alkohol goldgelbe Blättchen vom Schmp. 68°. Die reine p-Toluylsäure — lange farblose Nadeln — schmolz bei 178°.

Daten zur Auftau-Schmelzkurve (Kurvenbild I)

Gewichtsprozente Azobenzol:

0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	95	100
---	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	-----

Auftaupunkte:

176	62	62	62	61,5	61,5	61,5	62	61,5	61,5	61	66,5
-----	----	----	----	------	------	------	----	------	------	----	------

Schmelzpunkte:

178	175	171	166,5	160	152	143	133	118	87	66	68
-----	-----	-----	-------	-----	-----	-----	-----	-----	----	----	----

Die nach diesen Daten gezeichnete Kurve gibt keinen Anhaltspunkt für die Existenz einer Molekülverbindung zwischen p-Toluylsäure und Azobenzol.

9. p-Toluylsäure + α -Methoxyanthrachinon

α -Methoxyanthrachinon wurde uns freundlicherweise von der I. G. Farbenindustrie A.-G., Werk Höchst, zur Verfügung gestellt. Mehrmals aus Alkohol umkristallisiert: kleine, grünlich gelbe Nadelchen vom Schmp. 169,5°.

Daten zur Auftau-Schmelzkurve (Kurvenbild III)

Gewichtsprozente α -Methoxyanthrachinon:

0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
---	----	----	----	----	----	----	----	----	----	-----

Auftaupunkte:

176	186,5	186,5	186,5	186,5	186,5	187	186,5	186,5	187	187,5
-----	-------	-------	-------	-------	-------	-----	-------	-------	-----	-------

Schmelzpunkte:

178	174	169	164	156,5	149,5	141,5	148	155	162	169,5
-----	-----	-----	-----	-------	-------	-------	-----	-----	-----	-------

Die Daten ergeben ein Kurvenbild ohne Maximum. Eine Verbindung der Komponenten lässt sich nicht nachweisen.

10. p-Toluylsäure + p-Acetyl biphenyl

Das Acetyl biphenyl wurde nach Willgerodt¹⁾ aus Biphenyl, Acetylchlorid und Aluminiumchlorid dargestellt, nach Dilthey²⁾ durch Wasserdampfdestillation von beigemengtem Biphenyl befreit und durch Kochen der alkoholischen Lösung mit Tierkohle und mehrmaliges Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol gereinigt. Glänzende, farblose Blättchen vom Schmp. 121°.

Daten zur Auftau-Schmelzkurve (Kurvenbild II)

Gewichtsprozente Acetyl biphenyl:

0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
---	----	----	----	----	----	----	----	----	----	-----

Auftaupunkte:

178	103,5	103	103	103	103,5	108,5	108,5	103	103	118,5
-----	-------	-----	-----	-----	-------	-------	-------	-----	-----	-------

Schmelzpunkte:

178	173,5	167,5	161	155	148	188,5	128	108	114	121
-----	-------	-------	-----	-----	-----	-------	-----	-----	-----	-----

Nach diesen Daten geben die Komponenten keine Verbindung miteinander.

11. p-Toluylsäure + Sarkosinanhydrid

Man erhält die Molekülverbindung 1:1, wenn man 0,15 g Sarkosinanhydrid und 0,1 g p-Toluylsäure vorsichtig zusammen schmilzt und die erstarrte Masse in 1,5 ccm Alkohol löst. Beim Abkühlen mit Eis scheiden sich dann große, glänzende Blättchen ab, die in Übereinstimmung mit der Maximaltemperatur der Schmelzkurve bei 108° schmelzen. Trocknen der Krystalle auf Ton im Vakuum neben A-Kohle.

0,0932 g Subst.: 8,5 ccm N (18°, 768 mm).

$C_4H_{16}O_4N_2$ Ber. N 10,07 Gef. N 10,26

Daten zur Auftau-Schmelzkurve (Kurvenbild IX)

Gewichtsprozente p-Toluylsäure:

0	20	30	35	41	45	50	55	60	70	80	100
---	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	-----

Auftaupunkte:

145	100	100	100	100	100	104	104	104	104	104	175
-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----

Schmelzpunkte:

146	186	127	121	108	105	107	106	123	149	162	178
-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----

¹⁾ Dies Journ. [2] 81, 394 (1910).

²⁾ Dies Journ. [2] 101, 194 (1921).

Die nach diesen Zahlen gezeichnete Schmelzpunktskurve besitzt ein schwach ausgebildetss Maximum, welches auf die Molekülverbindung 1:1 hindeutet.

12. o-Methoxybenzoësäure + Sarkosinanhdyrid

Die benutzte o-Methoxybenzoësäure wurde nach Graebe¹⁾ aus Salicylëure und Dimethylsulfat dargestellt. Abtrennung der unveränderten Salicylsäure mittels der Calciumsalze. Aus heißem Wasser umkrystallisiert: Schmp. 98°. Die reine o-Methoxybenzoësäure gibt mit Eisenchlorid keine Rotfärbung.

Das Additionsprodukt 1:2(S.:M.) erhält man leicht, wenn man 0,07 g Sarkosinanhdyrid und 0,14 g Methoxybenzoësäure vorsichtig zusammenschmilzt, die Schmelze nach dem Erkalten in 1,2 ccm heißem Alkohol löst und die Lösung in einem Kölbchen der ruhigen Krystallisation überläßt.²⁾ Farblose, durchsichtige, zu Tafelchen angeordnete, gut ausgebildete Prismen vom Schmp. 91°. Trocknen im Vakuum neben Phosphorpentoxyd.

5,989 mg Subst.: 0,889 ccm N (24°, 753 mm).

$C_{10}H_{10}O_6N_2$ Ber. N 6,28 Gef. N 6,45

Daten zur Auftau-Schmelzkurve (Kurvenbild VIII)

Gewichtsprocente o-Methoxybenzoësäure:

0	20	31	40	45	50	55	60	65	70	75	80	85	90	95	100
---	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	-----

Auftaupunkte:

145	86	86	86	86	86	86	86	87	86	86	86	86	86	95
-----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----

Schmelzpunkte:

146	138,5	124	114	107	100	89,5	89	91	92	91	89	90	95	98
-----	-------	-----	-----	-----	-----	------	----	----	----	----	----	----	----	----

Die Schmelzpunktskurve besitzt nach diesen Daten ein Temperaturmaximum beim Molekularverhältnis 1:2 der Komponenten, welches in seiner Höhe dem Schmelzpunkt der isolierten Verbindung entspricht.

13. p-Methoxybenzoësäure + Sarkosinanhdyrid

Die aus Alkohol umkrystallisierte p-Methoxybenzoësäure (Anissäure) schmolz bei 182—184°.

¹⁾ A. 139, 138 (1866); 340, 210 (1905).

²⁾ Nach Liu Wang.

Daten zur Auftau-Schmelzkurve (Kurvenbild X)

Gewichtsprozente Anilinsäure:										
0	20	80	40	44	46	50	60	70	80	100
Auftaupunkte:										
145	110	110	110	110	110	110	110	112	112	182
Schmelzpunkte:										
146,5	134	124	112	112,5	118	115	197	154	166	184

Die nach diesen Daten gezeichnete Schmelzkurve besitzt auf einem der beiden Äste einen Knick, der auf die Existenz einer Molekülverbindung hinweist. Alle Versuche, diese Verbindung in reiner Form zu isolieren, waren vergeblich.

14. p-Oxybenzoësäure + Sarkosinanhdyrid¹⁾

Die käufliche p-Oxybenzoësäure wurde durch Umkristallisieren aus Wasser gereinigt. Schmelzpunkt der reinen Säure 210°. 16 Stunden trocknen im Xylolbad.

Molekülverbindung 1:1. Man löst 0,07 g Sarkosinanhdyrid und 0,10 g p-Oxybenzoësäure unter Erwärmen in etwa 1 ccm absolutem Alkohol und lässt die Lösung in einem geschlossenen Gefäße langsam erkalten. Die Krystallisation setzt erst nach mehrtagigem Stehen ein. Farblose, durchsichtige, glänzende Prismen, die bei 150° zu schmelzen beginnen, aber erst bei 175,5—176° klar durchgeschmolzen sind. Die Verbindung schmilzt also inhomogen (vgl. auch die Schmelzpunktskurve).

Aus der Mutterlauge scheiden sich in geringer Menge farblose, durchsichtige, dünne Plättchen ab, die bei 187,5 bis 188° schmelzen; hier liegt die Molekülverbindung 1:2 (S.:O.) vor (vgl. weiter unten).

Die erst erwähnten Krystalle wurden vor der Analyse auf Ton im Vakuum über Phosphorpentoxyd getrocknet.

4,800 mg Subst.: 0,403 ccm N (21°, 757 mm).

C₁₈H₁₄O₆N₂ Ber. N 10,00 Gef. N 10,18

Molekülverbindung 1:2 (S.:O.). Zur Darstellung dieser Verbindung verwendet man 0,075 g Sarkosinanhdyrid, 0,205 g p-Oxybenzoësäure und 2 ccm absoluten Alkohol. Die Kry-

¹⁾ Versuche von Liu Wang.

stallisation erfolgt sehr langsam. Hat man aber einmal Kryställchen der Verbindung zur Verfügung, so kann man durch Einimpfen die Ausscheidung der Verbindung außerordentlich beschleunigen. Schöne, kompakte Krystalle vom Schmelzpunkt 187,5°. Trocknen über Phosphorpentoxyd im Vakuum.

5,289 mg Subst.: 0,309 ccm N (21°, 761 mm).

$C_{10}H_{11}O_4N_3$ Ber. N 6,70 Gef. N 6,79

Daten zur Aufbau-Schmelzkurve (Kurvenbild XI)

Gewichtsprozente p-Oxybenzoësäure:

0	8	15	22	30	40	48	50	60	66	72	80	88	100
---	---	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	-----

Aufstaupunkte:

144	128	128,5	128,8	128,8	129	130,5	148	151	152	174	174	174	209
-----	-----	-------	-------	-------	-----	-------	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----

Schmelzpunkte:

146,5	140	134	141	146,5	151	160	175	186	187	185,1	189,5	201	210
-------	-----	-----	-----	-------	-----	-----	-----	-----	-----	-------	-------	-----	-----

Aus diesen Daten ergibt sich eine Schmelzpunktskurve, die auf dem einen Kurvenast einen scharfen Knick, die außerdem aber noch ein ausgesprochenes Temperaturmaximum besitzt. Aus der Lage des Knickpunkts und des Temperaturmaximums einerseits und der Form der Aufbaukurve andererseits folgt die Existenz einer inhomogen schmelzenden Verbindung 1:1 und einer homogen schmelzenden Verbindung 1:2. Beide Verbindungen konnten in reiner Form isoliert werden (vgl. weiter oben).

15. Benzoesaures Natrium + Sarkosinanhdyrid

Man löst benzoesaures Natrium und Sarkosinanhdyrid im Molekularverhältnis 2:1 in Wasser, dampft bis zum Erscheinen der ersten kleinen Kryställchen ein und lässt zur weiteren Krystallisation bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Trocknen über Chlorcalcium. Die Verbindung hat keinen Schmelzpunkt (Verbindung a).

Nimmt man die Komponenten im umgekehrten Molekularverhältnis, so entsteht wiederum die Verbindung 2:1, allerdings in nicht ganz so reinem Zustande wie nach dem ersten Verfahren (Verbindung b).

a) 0,1211 g Subst.: 0,0402 g Na_2SO_4 (Abrauchen mit H_2SO_4). — 0,1546 g Subst.: 8,5 ccm N (17°, 766 mm). — b) 0,1002 g Subst.: 0,0324 g Na_2SO_4 .

$2C_6H_5CO_2Na, C_6H_{10}O_2N_2$ Ber. Na 10,69 N 6,51
 Gef. a) „ 10,75 b) 10,47 „ 6,72

Beim Erhitzen auf 140° keine Gewichtsabnahme.

16. p-Toluylsaures Natrium + Sarkosinanhdyrid

Die Verbindung 2:1 wird in kleinen Kryställchen erhalten, wenn man p-toluylsaures Natrium und Sarkosinanhdyrid im Molekularverhältnis 2:1 in Wasser löst und die Lösung weitgehend eindampft. Keine Gewichtsabnahme beim Erhitzen auf 120° .

0,0900 g Subst.: 0,0282 g Na_2SO_4 (Abrauchen mit H_2SO_4). —
 0,1853 g Subst.: 7,0 ccm N (18° , 769 mm).

$2CH_3.C_6H_4.CO_2Na, C_6H_{10}O_2N_2$ Ber. Na 10,04 N 6,11
 Gef. „ 10,15 „ 6,14

17. p-Nitrobenzoesaures Natrium + Sarkosinanhdyrid

Zur Darstellung der Verbindung aus p-nitrobenzoesaurem Natrium und Sarkosinanhdyrid löst man die Komponenten im Molekularverhältnis 1:2 in wenig Alkohol. Beim Erkalten der konzentrierten warmen Lösung scheiden sich schwach-gelbliche Nadeln aus, die über Chlorcalcium getrocknet werden. Die beiden Natriumbestimmungen beziehen sich auf zwei verschiedene Substanzproben.

a) 0,0690 g Subst.: 0,0182 g Na_2SO_4 . — 0,1105 g Subst.: 10,8 ccm N (21° , 757 mm). — b) 0,0886 g Subst.: 0,0166 g Na_2SO_4 .

$NO_2.C_6H_4.CO_2Na, C_6H_{10}O_2N_2, C_2H_5OH$.
 Ber. Na 6,10 N 11,14
 Gef. a) „ 6,19 b) 6,07 „ 11,81

Beim Erhitzen der Substanz im Ölbad auf etwa 100 bis 130° destillierte eine farblose Flüssigkeit über, die durch Tetramethyldiaminodibenzalaceton orangerot gefärbt wurde, also aus Alkohol bestand.

b) Versuche mit Sulfonsäuren

1. p-Kresolmethyläther-sulfonsäure + Sarkosinanhdyrid

Zur Sulfurierung des p-Kresolmethyläthers versetzt man die Substanz mit 120 % der berechneten Menge konzentrierter Schwefelsäure, erwärmt das Gemisch $\frac{1}{2}$ Stunde auf

dem Wasserbad, läßt es 12 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen und gibt den entstandenen Krystallbrei vorsichtig in eisgekühltes Wasser. Beim Eindampfen der wässrigen Lösung scheidet sich die Sulfonsäure in farblosen Nadeln aus, die aus Wasser umkrystallisiert werden. Schmelzpunkt 108°.

Die Verbindung 1:1 der Sulfonsäure mit Sarkosinanhydrid wird erhalten, wenn man die Komponenten im Molekularverhältnis 1:1 in wenig Wasser löst und die Lösung weitgehend eindampft; es scheiden sich dann nach kurzer Zeit farblose Nadeln aus, die bereits über Chlorcalcium einen Teil ihres Wassergehalts verlieren. Sie schmelzen nach dem Trocknen bei 101°. Die ursprüngliche Verbindung ist schon bei 62° durchgeschmolzen.

Wasserhaltiges Salz.

0,1241 g lufttrockene Subst. verloren über P_2O_5 und dann bei 75° 0,0294 g H_2O . — 0,1451 g lufttrockene Subst. gaben 8,0 ccm N (20°, 755 mm).

$(C_4H_9O)_2SO_3H$, $C_6H_{10}O_3N_2 \cdot 6H_2O$	Ber. N 6,19	H_2O 28,90
	Gef. „ 6,30	„ 28,69

Wasserfreies Salz.

0,1354 g Subst.: 0,0944 g $BaSO_4$.

Ber. S 9,82	Gef. S 9,58
-------------	-------------

Wird das Molekularverhältnis 1:1 der Komponenten beibehalten, aber Alkohol statt Wasser als Lösungsmittel gewählt, so erhält man wiederum das Salz 1:1 in Form kleiner Nadeln, die aber einen etwas geringeren Wassergehalt besitzen.

Wasserhaltiges Salz.

0,1170 g lufttrockene Subst. verloren über P_2O_5 und dann bei 75° 0,0248 g H_2O . — 0,1226 g lufttrockene Subst. gaben 6,7 ccm N (24°, 756 mm).

$(C_4H_9O)_2SO_3H$, $C_6H_{10}O_3N_2 \cdot 5H_2O$	Ber. N 6,45	H_2O 20,74
	Gef. „ 6,25	„ 20,77

Wasserfreies Salz.

0,1702 g Subst.: 0,1146 g $BaSO_4$.

Ber. S 9,82	Gef. S 9,25
-------------	-------------

Durch einen besonderen Versuch wurde nachgewiesen, daß das durch Krystallisation aus Alkohol erhaltene Salz wasserhaltig und nicht alkoholhaltig war.

Wird das Molekularverhältnis der Komponenten gleich 2:1 gewählt und die Krystallisation aus wässriger Lösung vorgenommen, so wird ein wasserhaltiges Salz erhalten, das bei 78° schmilzt und nach dem Verhältnis 2:1 zusammengesetzt ist. Trocknen des Salzes über Chlorcalcium.

0,2151 g Subst. verloren bei 75—100° 0,0851 g H₂O. — 0,1000 g Subst. gaben 8,8 ccm N (24°, 754 mm). — 0,1700 g Subst. 0,1195 g BaSO₄.



Ber. N 4,28 S 9,80 H₂O 16,52

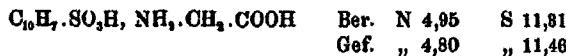
Gef. „ 4,88 „ 9,66 „ 16,82

2. β -Naphthalinsulfonsäure + Glykokoll

Die durch Sulfurierung des Naphthalins bei 160° dargestellte β -Naphthalinsulfonsäure lag als Trihydrat vor. Farblose, glänzende Blättchen vom Schmelzp. 88°.

Zur Darstellung des Salzes löst man die Komponenten β -Naphthalinsulfonsäure und Glykokoll im Molekularverhältnis 2:1 in wenig Wasser und läßt zur Krystallisation stehen. Es scheiden sich dann kleine, farblose Nadeln aus, die bei 193° schmelzen. Beim Erhitzen des über Chlorcalcium getrockneten Produktes auf 180° fand keine Gewichtsabnahme statt.

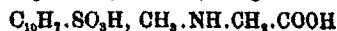
0,1056 g Subst.: 4,4 ccm N (26°, 767 mm). — 0,1354 g Subst. 0,1190 g BaSO₄.



3. β -Naphthalinsulfonsäure + Sarkosin

Man erhält das Naphthalinsulfonat des Sarkosins, wenn man die Komponenten im Molekularverhältnis 1:1 in Wasser löst und die wässrige Lösung stehen läßt. Kleine, silberglänzende Blättchen, die nach dem Trocknen über Chlorcalcium bei 186° schmelzen (Salz a). Das gleiche Produkt wird in weniger reiner Form erhalten, wenn man Sulfonsäure und Sarkosin im Molekularverhältnis 2:1 anwendet. Schmelzpunkt wiederum 186° (Salz b).

a) 0,1252 g Subst.: 4,95 ccm N (20°, 749 mm). — 0,1646 g Subst.:
0,1277 g BaSO₄. — b) 0,1062 g Subst.: 4,1 ccm N (28°, 760 mm).



Ber.	N 4,71	S 10,76
Gef. a)	, 4,54	b) 4,38 , 10,66

Eine Wasserabgabe trat beim Erhitzen des Salzes auf 145° nicht ein.

4. β -Naphthalinsulfonsäure + Glycylglycin

Zur Darstellung der Verbindung löst man β -Naphthalinsulfonsäure und Glycylglycin im Molekularverhältnis 1:1 in wenig Wasser und dampft die Lösung etwas ein (Salz a). Läßt sich durch Auskochen mit Alkohol reinigen und schmilzt nach dem Trocknen über Chlorcalcium bei 225° (Salz b). Nimmt man die Komponenten im Molekularverhältnis 2:1, so entsteht die gleiche Verbindung (Salz c). Beim Erhitzen auf 140° keine Gewichtsabnahme.

a) 0,1126 g Subst.: 7,6 ccm N (17°, 762 mm). — 0,1284 g Subst.:
0,0871 g BaSO₄. — b) 4,0 mg Subst.: 0,280 ccm N (19°, 752 mm). —
c) 0,1067 g Subst.: 7,2 ccm N (19°, 759 mm).



Ber.	N 8,24	S 9,48
Gef. a)	, 7,97	b) 8,10 c) 7,88 , 9,32

Um nachzuweisen, daß dem Naphthalinsulfonat unverändertes Glycylglycin zugrunde liegt, wurde das Salz in wenig Wasser gelöst, die Lösung alkalisch gemacht und im Laufe einer halben Stunde unter kräftigem Schütteln abwechselnd mit Benzoylchlorid und Natronlauge versetzt. Nach dem Ansäuern schieden sich bald dünne Nadeln aus, die abfiltriert, gut mit Äther gewaschen und aus heißem Wasser umkristallisiert wurden. Der Schmelzpunkt lag bei 207°. Eine Mischprobe mit Benzoylglycylglycin vom Schmp. 207° zeigte keine Depression.

5. β -Naphthalinsulfonsäure + Sarkosinanhdyrid

Zwischen β -Naphthalinsulfonsäure und Sarkosinanhdyrid existieren 2 Verbindungen, eine mit dem Molekularverhältnis 1:1 (Salz a) und eine zweite mit dem Molekularverhältnis 2:1 der Komponenten (Salz b).

Salz a. Zur Darstellung dieses Salzes löst man die Komponenten im Molekularverhältnis 1:1 in wenig Wasser. Nach einiger Zeit krystallisieren aus der konz. Lösung farblose Nadeln aus, die lufttrocken bei 65° feucht werden und bei 110° durchgeschmolzen sind. Zu den Analysen wurde die lufttrockene Substanz verwandt.

0,0986 g Subst. verloren bei $50-90^{\circ}$ 0,0093 g H_2O . — 0,1446 g Subst.: 8,8 ccm N (18° , 756 mm). — 0,1468 g Subst.: 0,0878 g BaSO_4 .
 $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{SO}_3\text{H}$, $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2$, $2\text{H}_2\text{O}$ Ber. N 7,25 S 8,80 H_2O 9,33
Gef. „ 7,15 „ 8,24 „ 9,48

Salz b. Dieses Salz wird aus einer alkoholischen Lösung der Komponenten (Molekularverhältnis 2:1) erhalten. Kleine Nadeln, die lufttrocken bei 200° schmelzen.

Lufttrockenes Salz:

0,1118 g Subst. verloren bei 140° 0,0028 g H_2O . — 0,1180 g Subst.: 4,6 ccm N (18° , 754 mm).
 $2\text{C}_{10}\text{H}_7\text{SO}_3\text{H}$, $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2$, $\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ Ber. N 4,94 H_2O 1,59
Gef. „ 4,74 „ 1,63

Wasserfreies Salz.

0,1012 g Subst.: 0,1424 g BaSO_4 .
Ber. S 11,49 Gef. 11,70

Zum Nachweis, daß Sarkosinanhydrid bei der Darstellung der beiden Salze nicht aufgespalten wird, löst man die Salze in wenig Wasser, neutralisiert vorsichtig mit Sodalösung, läßt das Wasser im Vakuum über Phosphorpentoxid verdunsten und zieht den Rückstand mit absolutem Alkohol aus. Dann dampft man das alkoholische Filtrat zur Trockne ein, löst den Rückstand wieder in absolutem Alkohol, filtriert und engt zur Krystallisation ein. Die so erhaltenen Krystalle schmolzen nach dem Trocknen über Phosphorpentoxid bei $144-145^{\circ}$, bestanden also aus Sarkosinanhydrid, dessen Schmelzpunkt in reinem Zustand bei $146,5^{\circ}$ liegt.

6. 2,6-Naphtholsulfonsäure + Glykokoll

Die 2,6-Naphtholsulfonsäure wurde uns in dankenswerter Weise von der J. G. Farbühindustrie, A.-G., Werk Leverkusen zur Verfügung gestellt. Zur Darstellung des gesuchten Salzes

löst man die Komponenten im Molekularverhältnis 1:1 in wenig Wasser und läßt zur Krystallisation stehen. Silberglänzende Blättchen, die nach dem Trocknen über Chlorcalcium bei 238° schmelzen. Beim Erhitzen auf 130° keine Gewichtsabnahme.

0.1052 g Subst.: 4.2 ccm N (26°, 768 mm). — 0.1818 g Subst.:
0.1022 g BaSO₄.

$\text{C}_{10}\text{H}_6(\text{OH})\text{SO}_3\text{H}$, $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$	Ber. N 4,88	S 10,71
	Gef. „ 4,58	„ 10,65

7. 2,6-Naphtholsulfonsäure + Sarkosin

Darstellung der Verbindung aus wässriger Lösung; Molekularverhältnis der Komponenten 1:1. Unregelmäßig ausgebildete Prismen, die nach dem Trocknen über Chlorcalcium unter Rotfärbung bei 205—210° schmelzen. Die analysierten Substanzproben a und b röhren von zwei verschiedenen Darstellungen her.

a) 0,1892 g Subst.: 4,1 ccm N (17°, 762 mm). — 0,1488 g Subst.: 0,1176 g BaSO₄. — 0,1007 g Subst. verloren bei 145° 0,0019 g an Gewicht. — b) 0,0820 g Subst.: 2,8 ccm N (17°, 759 mm).

$3 \text{C}_{10}\text{H}_8(\text{OH})\text{SO}_3\text{H}$	$2\text{CH}_3\cdot\text{NH}\cdot\text{CH}_3\cdot\text{COOH}$	$1\text{H}_2\text{O}$
Ber.	N 8,23	S 11,08 H ₂ O 2,07
Gef. a)	8,48 b) 8,30	" 10,89 " 1,89

8. 2,6-Naphtholsulfonsäure + Glycylglycin

Man löst 2,6-Naphtholsulfonsäure und Glycylglycin im Molekularverhältnis 1:1 in wenig Wasser und läßt bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Kleine, farblose Blättchen, die nach dem Trocknen über Chlorcalcium unter Rotfärbung bei 231° schmelzen (Salz a). Wendet man die Komponenten im Molekularverhältnis 2:1 an, so erhält man ein bei 218° schmelzendes Salz, das durch etwas Naphtholsulfonsäure unreinigt ist (Salz b).

a) 0,1026 g Subst.: 6,7 ccm N (20°, 752 mm). — 0,1276 g Subst.: 0,0812 g BaSO₄. — 0,0932 g Subst. verloren bei 145° 0,0016 g H₂O. — b) 0,1253 g Subst.: 7,9 ccm N (19°, 755 mm).

$C_{10}H_8(OH)SO_3H$	$NH_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot COOH$	$\frac{1}{2} H_2O$
Ber.	N 7,74	S 8,85 H_2O 1,88
Gef. a)	, 7,53 b) 7,92	, 8,74 , 1,72

9. 2,6-Naphtholsulfonsäure + Sarkosinanhydrid

Zur Darstellung einer einheitlichen Verbindung zwischen den beiden Komponenten muß man das Molekularverhältnis = 1:2 wählen. Als Lösungsmittel dient zweckmäßig Alkohol. Aus der konz. Lösung krystallisieren langsam kleine, haardünne Nadelchen aus, die nach dem Trocknen über Chlorcalcium silberglänzend sind. Sie schmelzen unter hartnäckiger Zurückhaltung von kleinen Bläschen bei 78°. Nimmt man die Komponenten im Molekularverhältnis 1:1 oder 1:8, so krystallisieren Gemische aus.

0,0700 g Subst. verloren bei 50—65° 0,0045 g an Gewicht (über P_2O_5 kein Gewichtsverlust). — 0,1012 g Subst.: 9,25 ccm N (24°, 761 mm). — 0,0984 g Subst.: 0,0118 g $BaSO_4$.

$C_{10}H_8(OH)SO_3H$, 2C ₆ H ₁₀ O ₂ N ₂ , 2H ₂ O		
Ber. N 10,29	S 5,88	H ₂ O 6,62
Gef. „ 10,52	„ 5,77	„ 6,48

10. Säure des β -Naphtholorange + Sarkosinanhydrid

β -Naphtholorange selbst wurde durch Kuppelung von diaziertem sulfanilsaurem Natrium mit β -Naphthol erhalten.¹⁾ Zur Darstellung der freien Säure²⁾ wurde der Farbstoff in heißem Wasser gelöst und zur Lösung ein reichlicher Überschuß von konz. Salzsäure gegeben. Die voluminöse Ausscheidung wurde abgenutscht, in Alkohol gelöst, die Lösung filtriert und durch allmähliches Zufüßenlassen von konz. Salzsäure die Farbsäure wieder ausgefällt; dieser Reinigungsprozeß wurde mindestens noch einmal wiederholt. Mikrokristalline Nadeln, die beim Trocknen bei 100° grünen Oberflächenglanz annehmen. Die freie Säure (nicht Abpressen auf Ton!) enthielt nur 0,23% Asche.

Man erhält das gewünschte Salz des Sarkosinanhydrids in drusenförmig zusammengewachsenen, orangeroten Prismen, wenn man 0,88 g Säure und 0,14 g Sarkosinanhydrid (Molekularverhältnis 1:1) in 4 ccm Alkohol löst, die Lösung etwas eindampft und dann kurze Zeit stehen läßt. Trocknen der Substanz auf Filterpapier über Chlorcalcium. Gibt man die

¹⁾ P. Griess, Ber. 11, 2191 (1878).

²⁾ Vgl. A. W. Hofmann, Ber. 10, 1878 (1877).

Komponenten im Molekularverhältnis 2:1 in alkoholischer Lösung zusammen, so kommt zunächst die relativ schwer lösliche Farbstoffsäure zur Abscheidung. Nimmt man aber die Komponenten im Molekularverhältnis 1:2, so erhält man ein Gemisch von Salz und freiem Sarkosinanhidrid.

0,1468 g Subst. verloren bei 85—120° 0,0194 g H₂O. — 0,1094 g Subst.: 9,8 ccm N (21°, 761 mm). — 0,1382 g Subst.: 0,0814 g BaSO₄.

C ₁₀ H ₈ (OH) ₂ N ₂ .C ₆ H ₄ .SO ₃ H, C ₆ H ₁₀ O ₂ N ₂ , 4H ₂ O	Ber. N 10,93	S 5,91	H ₂ O 18,29
Gef. „ 10,41	„ 6,10	„ 18,21	

11. Säure des Ponçau 2R + Sarkosinanhidrid

Das Ponçau 2R¹⁾ wurde durch Kuppelung von diaziertem m-Xyldin mit R-Salz erhalten. Darstellung der freien Säure wie beim β-Naphtholorange. Dunkelrote Nadeln, die bei 100° getrocknet wurden. Der Aschegehalt der freien Säure betrug 0,15%.

Zur Darstellung des gesuchten Salzes gibt man die Lösung von 0,21 g Säure zur wäßrigen Lösung von 0,14 g Sarkosinanhidrid (Molekularverhältnis 1:2) und dampft im Vakuum über Chlorcalcium bei gewöhnlicher Temperatur ein. Es scheiden sich dann aus der konz. Lösung schöne, dunkelrote Nadeln aus, die über Chlorcalcium getrocknet werden. Nimmt man das Molekularverhältnis 1:1 oder 1:3, so erhält man keine brauchbaren Resultate, da dann die Krystallisation erst bei fast vollständigem Verdunsten des Lösungsmittels einsetzt.

0,1079 g Subst.: 9,0 ccm N (27°, 766 mm). — 0,1406 g Subst. verloren bei 90—110° 0,0168 g an Gewicht. — 0,1869 g Subst.: 0,1041 g BaSO₄.

2 C ₁₀ H ₈ (OH)(SO ₃ H) ₂ .N ₂ .C ₆ H ₄ (CH ₃) ₂ , 3C ₆ H ₁₀ O ₂ N ₂ , 10H ₂ O	Ber. N 9,47	S 8,67	H ₂ O 12,18
Gef. „ 9,55	„ 8,57	„ 11,85	

c) Versuche mit Ammoniak

1. Ammoniak + Azobenzol und Anthrachinon

Nach vierständigem Überleiten von trockenem Ammoniak hatte weder Azobenzol noch Anthrachinon Ammoniak aufgenommen.

¹⁾ „Friedländer“, I, 878.

2. Ammoniak + Resazetophenon

Bei neunstündigem Überleiten vom Ammoniak (bis zur Gewichtskonstanz) nahm das Keton (Schmp. 143°) ein halbes Molekül Ammoniak auf; das addierte Ammoniak ließ sich durch vierstündiges Überleiten von trockener Luft nicht wieder verdrängen.

0,1324 g Subst. nahmen bis zur Gewichtskonstanz 0,0071 g NH₃ auf.
Ber. für die Aufn. von $\frac{1}{2}$ Mol. NH₃: 5,60 Gef. 5,86

3. Ammoniak + Päonol.

Nach vierstündigem Überleiten vom Ammoniak über Päonol (Schmp. 51°) war keine Ammoniaaufnahme festzustellen.

4. Ammoniak + Benzoylresorcin

Benzoylresorcin, erhalten durch Zusammenschmelzen von Resorcin, Benzoesäure und Chlorzink, krystallisierte aus Benzol in gelben Nadeln vom Schmp. 143,5°. — Bei 12 stündigem Überleiten von Ammoniak (bis zur Gewichtskonstanz) wurden vom Benzoylresorcin etwas mehr als 1 Molekül Ammoniak aufgenommen.

0,1644 g Subst. nahmen bis zur Gewichtskonstanz 0,0156 g NH₃ auf.
Ber. für die Aufn. von 1 Mol. NH₃: 7,94 Gef. 9,50

Nach 10 stündigem Überleiten von Luft über die Ammoniakverbindung war ein Gewichtsverlust von 0,0028 g NH₃ eingetreten. Die NH₃-Aufnahme betrug dann noch 7,79%: es lag also reines Monoammoniakat vor.

5. Ammoniak + Benzoylresorcin-p-methyläther

Nach 6 stündigem Überleiten von Ammoniak über den Benzoylresorcinmethyläther (Schmp. 66°) war noch kein Ammoniak addiert.

6. Ammoniak + 1-Oxyanthrachinon

1-Oxyanthrachinon wurde uns von der J. G. Farbenindustrie A.-G., Werk Höchst, zur Verfügung gestellt. Das Rohprodukt wurde aus Alkohol umkrystallisiert und schmolz dann bei 195,5°. Nach 8 stündigem Überleiten von Ammoniak über

9*

1-Oxyanthrachinon war Gewichtskonstanz erzielt. Die Farbe der Substanz war dann von gelb nach rot umgeschlagen.

0,1880 g Subst. nahmen bis zur Gewichtskonstanz 0,0103 g NH₃ auf.
Ber. für die Aufn. von 1 Mol. NH₃ 7,80 Gef. 7,46

Als vier Stunden lang trockene Luft über die Ammoniakverbindung geleitet worden war, war die Substanz wieder gelb gefärbt und das Gewicht der Einwage wieder erreicht. 1-Oxyanthrachinon gibt also nur eine sehr lockere Ammoniakverbindung.

7. Ammoniak + 2-Oxyanthrachinon.

Das 2-Oxyanthrachinon schmolz nach dem Umkristallisieren aus Alkohol bei 302°. — Bei 7 stündigem Überleiten von Ammoniak (bis zur Gewichtskonstanz) nahm 2-Oxyanthrachinon 1 Mol. Ammoniak auf, wobei die Farbe der Substanz von Gelbgrün nach Rotbraun umschlug.

0,1128 g Subst. nahmen bis zur Gewichtskonstanz 0,0085 g NH₃ auf.
Ber. für die Aufn. von 1 Mol. NH₃ 7,80 Gef. 7,54

Beim Überleiten von trockener Luft über die Ammoniakverbindung trat kein Ammoniakverlust ein. Auch blieb die rotbraune Farbe erhalten.

7. Ammoniak + Alizarin

Bei 9 stündigem Überleiten von Ammoniak nahm Alizarin 1 Mol. Ammoniak auf. Die Substanz färbte sich dabei dunkelviolett. Diese dunkelviolette Farbe änderte sich nicht, als über die Ammoniakverbindung 3 Stunden lang trockene Luft geleitet wurde; es trat auch kein Ammoniakverlust ein.

0,1346 g Subst. nahmen bis zur Gewichtskonstanz 0,0096 g NH₃ auf.
Ber. für die Aufnahme von 1 Mol. NH₃ 7,10 Gef. 7,18

9. Ammoniak + Alizarin-β-methyläther

Darstellung des Methyläthers nach Graebe¹⁾ durch Methylieren von Alizarin mit Dimethylsulfat. Aus Alkohol umkristallisiert: Orangegegelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 226°.

¹⁾ Ann. Chem. 318, 369 (1901).

Die Verbindung nahm unter Änderung der Farbe von Orangegelb nach Purpurrot in 9 Stunden (bis zur Gewichtskonstanz) 1 Mol. Ammoniak auf. Beim Überleiten von trockener Luft wurde das angelagerte Ammoniak wieder abgespalten, wobei sich die Substanz wieder orangegelb färbte.

0,1840 g Subst. nahmen bis zur Gewichtskonstanz 0,0091 g NH₃ auf.

Ber. für die Aufn. von 1 Mol. NH₃ 6,70 Gef. 6,79

10. Ammoniak + Chinizarin

Das rohe Chinizarin wurde sublimiert und dann aus Xylol umkristallisiert. Lange, rote Nadeln vom Schmp. 194°.

Die Aufnahme von Ammoniak erfolgte sehr langsam; erst nach 48 Stunden war Gewichtskonstanz erreicht. Die Farbe der Substanz war dann dunkelviolett geworden; beim nachfolgenden Überleiten von trockner Luft trat kein Gewichtsverlust ein. Als die Ammoniakverbindung in Wasser aufgeschlämmt wurde, färbte sie sich langsam wieder rot; es bildete sich so stickstofffreies Chinizarin vom Schmp. 194° zurück.

0,2014 g Subst. nahmen bis zur Gewichtskonstanz 0,0142 g NH₃ auf.

Ber. für die Aufn. von 1 Mol. NH₃ 7,10 Gef. 7,05

d) Versuche mit Aminen

1. Piperidin + Azobenzol, Anthrachinon und Päonol

Azobenzol (Schmp. 68°) krystallisiert aus Piperidin wieder unverändert aus. Das Gleiche gilt für Benzol-azo-p-kresol und 2-Oxybenzol-azo-naphthalin.

Anthrachinon löst sich schwer in Piperidin. Aus der heiß filtrierten Lösung krystallisieren beim Erkalten schwach gelbgrün gefärbte Nadeln aus, die wie Anthrachinon bei 285° schmelzen. Bei 3 stündigem Erhitzen auf 100° zeigen sie keine Gewichtsabnahme.

Beim Umkristallisieren des Päonols aus Piperidin scheiden sich farblose Nadeln aus, die wie das Ausgangsprodukt bei 51° schmelzen. Sie bestehen also aus unverändertem Päonol.

2. Piperidin + Resacetophenon

Aus der Lösung des Resacetophenons in Piperidin kristallisieren beim Stehen kleine, farblose Blättchen aus, die nach der Analyse auf 1 Mol. Resacetophenon 1 Mol. Piperidin enthalten.

0,1184 g Subst.: 5,7 ccm N (21°, 745 mm).
 $C_8H_{11}O_2$, $C_6H_{11}N$ Ber. N 5,91 Gef. 5,72

3. Piperidin + 1-Oxyanthrachinon

1-Oxyanthrachinon löst sich mit roter Farbe in Piperidin. Aus der Lösung scheiden sich allmählich rote Krystalle aus, welche beim Trocknen über Phosphorpentoxid bald wieder ihre ursprüngliche gelbe Farbe annehmen und dann wie das Ausgangsprodukt bei 195° schmelzen. Es existiert also eine lockere, salzartige Molekülverbindung zwischen 1-Oxyanthrachinon und Piperidin, die sich bei gewöhnlicher Temperatur nicht zur Analyse bringen läßt.

4. Piperidin + 2-Oxyanthrachinon

Die Lösung des 2-Oxyanthrachinons in Piperidin ist rotbraun gefärbt. Die Krystallisation der Lösung setzt recht langsam ein; ganz allmählich scheiden sich kleine, rotbraune Nadeln aus, die für weitere Versuche als Impfmaterial verwendet werden können. Beim Aufbewahren über Phosphorpentoxid zersetzt sich das Salz allmählich, so daß die Stickstoffbestimmungen etwas zu niedrige Werte geben. Löst man das Salz in wenig Wasser und versetzt die Lösung mit Salzsäure, so scheidet sich das gelbgrüne, freie 2-Oxyanthrachinon (Schmp. 302°) unverändert wieder aus.

0,1073 g Subst.: 3,4 ccm N (19°, 762 mm). — 0,0876 g Subst.:
 2,6 ccm N (26°, 765 mm).

$C_{14}H_8O_6$, $C_6H_{11}N$ Ber. N 4,53 Gef. 3,71; 3,45

5. Piperidin + Alizarin

Alizarin löst sich in warmem Piperidin mit dunkelvioletter Farbe. Beim Erkalten scheidet sich kleine, dunkelviolette Nadeln aus, die über Phosphorpentoxid getrocknet werden. Das Salz ist in Wasser leicht löslich. Auf Zugabe von Salzsäure zur wäßrigen Lösung bildet sich freies Alizarin zurück.

0,1192 g Subst.: 4,4 ccm N (18°, 759 mm).
 $C_8H_6O_4 \cdot C_8H_{11}N$ Ber. N 4,81 Gef. 4,85

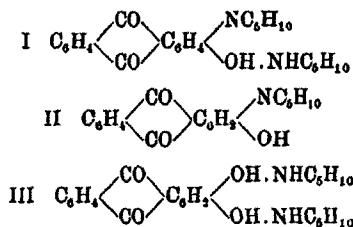
6. Piperidin + Alizarin- β -methyläther

Alizarin- β -methyläther löst sich in Piperidin mit roter Farbe. Aus der Lösung scheiden sich allmählich rote Krystalle aus, die aber beim Trocknen über Phosphorpentoxyd wieder gelb werden und so in das Ausgangsprodukt zurückgehen. Das Piperidinsalz des Alizarin- β -methyläthers ist also außerordentlich leicht zersetzblich.

7. Piperidin + Chinizarin

Chinizarin löst sich in warmem Piperidin mit tiefvioletter Farbe. Aus der Lösung krystallisieren ganz allmählich kleine, fast schwarze Krystalle aus, die, über Phosphorpentoxyd getrocknet, bei etwa 181° schmelzen. Sie lösen sich, im Gegensatz zu den übrigen Piperidinverbindungen, nicht in Wasser; auch wird durch verdünnte Salzsäure kein Chinizarin zurückgebildet. Dieses Verhalten läßt im Zusammenhang mit den Analysenresultaten darauf schließen, daß ein Ersatz von OH durch NC_6H_{10} stattgefunden hat. Mit dieser Annahme stimmen auch die Angaben in einem Patent von Fr. Bayer & Co. überein.¹⁾

Wahrscheinlich entsteht im wesentlichen die Verbindung I, die aber mit den Verbindungen II und III verunreinigt ist.



Die Stickstoffbestimmungen zweier verschiedener Substanzproben gaben folgende Werte:

0,1276 g Subst.: 6,8 ccm N (18°, 759 mm). — 0,1296 g Subst.: 7,0 ccm N (19°, 766 mm). Gef. N 5,78, 6,86

¹⁾ Chem. Zentralbl. 1902, 1372, 1875.

Für eine Verbindung der Formel I würde sich der Stickstoffwert zu 7,14 % berechnen.

Wird die Substanz auf 110° erhitzt, so verliert sie ihre Kristallstruktur und ihre blauschwarze Farbe, die in ein rötliches Schwarz übergeht; gleichzeitig wird etwas mehr als 1 Mol. Piperidin abgegeben (Ber. 21,70, gef. 24,91 % Pip.).

Der Stickstoffgehalt des erhitzten Produktes ist etwas geringer als der für eine Verbindung der Formel II berechnete.

0,0960 g Subst.: 3,2 ccm N (18°, 759 mm).

Ber. N 4,56 Gef. 3,91

8. Anilin + Sarkosinanhydrid

Aus einer warmen konz. Lösung von Sarkosinanhydrid in Anilin scheiden sich allmählich beim Erkalten farblose Nadeln aus, in denen die Verbindung 1:1 vorliegt. Im Vakuum über Chlorcalcium geht die Verbindung unter Anilinabgabe nach und nach wieder in Sarkosinanhydrid über.

0,1681 g Subst. zeigten bei 115—120° eine Gewichtsabnahme von 0,0672 g.

C6H5O2N2.C6H5.NH2 Ber. 39,58 Gef. 39,98 Anilin.

9. Dimethylanilin + Sarkosinanhydrid

Sarkosinanhydrid krystallisiert aus Dimethylanilin wieder unverändert aus. Schmelzpunkt des auskrystallisierten Produktes 145°. Schmelzpunkt des reinen Sarkosinanhydrids 146,5°.

10. β -Naphthylamin + Azobenzol

Das reine, aus wäßrigem Alkohol umkrystallisierte β -Naphthylamin bildet perlmutterglänzende Blättchen vom Schmelzpunkt 111,5°.

Daten zur Aufbau-Schmelzkurve (Kurvenbild IV)

Gewichtsprozente Azobenzol:

0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
---	----	----	----	----	----	----	----	----	----	-----

Auftaupunkte:

109,5	58	58	58	58	58	57,5	57,5	57	57,5	66,5
-------	----	----	----	----	----	------	------	----	------	------

Schmelzpunkte:

111,5	107	108,5	99,5	93	88	81	73	61	66,5	68
-------	-----	-------	------	----	----	----	----	----	------	----

Die beiden Komponenten geben also keine Verbindung miteinander.

11. β -Naphthylamin + p-Acetylphenyl

Daten zur Aufbau-Schmelzkurve (Kurvenbild V)

Gewichtsprozente Acetylphenyl:

0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
---	----	----	----	----	----	----	----	----	----	-----

Auftaupunkte:

109,5	76	76	75,5	75,5	75	75,5	76	76	76	118,5
-------	----	----	------	------	----	------	----	----	----	-------

Schmelzpunkte:

111,5	107	103	98	89,5	82	86	96,5	107	113,5	121
-------	-----	-----	----	------	----	----	------	-----	-------	-----

Das entsprechende Kurvenbild ist typisch für ein Konglomeratsystem; eine Verbindung tritt also nicht auf.

12. β -Naphthylamin + 1-Methoxyanthrachinon

Daten zur Aufbau-Schmelzkurve (Kurvenbild VI)

Gewichtsprozente α -Methoxyanthrachinon:

0	10	20	30	40	50	60	70	77	80	85	90	100
---	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	-----

Auftaupunkte:

109,5	99,5	99	100	100	99,5	100	100,5	148	146	145	146	167,5
-------	------	----	-----	-----	------	-----	-------	-----	-----	-----	-----	-------

Schmelzpunkte:

111,5	106	102,5	118,5	181	141	146	150	151	151	152,5	160	169,5
-------	-----	-------	-------	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-------	-----	-------

Diese Daten ergeben ein Kurvenbild mit einem deutlichen Maximum bei dem Molekularverhältnis 1:2 der Komponenten. Auf die Existenz einer Verbindung deutet schon die Tatsache hin, daß beim Verreiben des farblosen β -Naphthylamins mit dem grüngelben 1-Methoxyanthrachinon eine orangerote Farbe auftritt.

In reinem Zustande erhält man die Verbindung 1:2, wenn man eine Lösung von 0,14 g β -Naphthylamin und 0,5 g 1-Methoxyanthrachinon in Benzol zur Krystallisation stehen läßt. Ausscheidung kleiner, orangeroter Krystalle, die über Chlorcalcium getrocknet werden.

0,1858 g Subst.: 2,65 ccm N (20°, 759 mm).

$C_{10}H_7NH_2 \cdot 2C_{16}H_{10}O_2$ Ber. 2,26 Gef. 2,27

18. 6-Amino-3,4'-dimethyl-azobenzol + Sarkosin-anhydrid

Zur Darstellung des Azokörpers wurde zunächst aus p-Toluidin und salpetriger Säure Dimethyl-diazoaminobenzol hergestellt und dieses dann mit p-Toluidin und salzaurem p-Toluidin zum Azokörper umgelagert.¹⁾ Aus Alkohol umkristallisiert: Orangerote Nadeln vom Schmp. 118,5°.

Daten zur Auftau-Schmelzkurve (Kurvenbild XII)

Gewichtsprozente Amino-dimethyl-azobenzol										
0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
Auftaupunkte:										
145	82,5	82	82,5	82	82	82,5	82,5	82,5	82	117
Schmelzpunkte:										
148,5	144	139	134	126	118	104	96	105	112	118,5

Nach diesen Daten, die eine Schmelzkurve ohne Maximum und ohne Knick geben, existiert zwischen den Komponenten keine Verbindung.

e) Einzelne Versuche

1. m-Kresol + Sarkosin

Löst man Sarkosin in m-Kresol und dampft auf dem Wasserbade weitgehend ein, so scheiden sich beim Erkalten glänzende Nadeln aus, die zwischen Ton abgepreßt und dann über Chlorcalcium getrocknet werden. Sie haben keinen einigermaßen scharfen Schmelzpunkt, da sie sich beim Erhitzen zersetzen.

5,076 mg Subst.: 0,486 ccm N (22°, 764 mm).

$C_6H_4(CH_3)OH \cdot 2CH_3.NH.CH_3.COOH$ Ber. 9,79 Gef. 9,99

Beim Durchschütteln mit Äther wird das Additionsprodukt völlig zerlegt. Es hinterbleibt als Rückstand reines Sarkosin, während sich in der ätherischen Schicht das abgetrennte Kresol befindet.

Glykokoll löst sich nur spurenweise in m-Kresol.

2. Überchlorsäure + Sarkosinanhydrid

Gibt man zur konz. Lösung von Sarkosinanhydrid in Wasser 70 prozent. wäßrige Überchlorsäure, so scheiden sich

¹⁾ Ann. Chem. 121, 277 (1862); Ber. 17, 78 (1884).

allmählich nadelförmige Krystalle aus, die über Chlorcalcium getrocknet werden. Die Verbindung löst sich äußerst leicht in Wasser, leicht in Alkohol, ist aber unlöslich in Äther. Beim Erhitzen auf höhere Temperatur verpufft sie, ohne vorher zu schmelzen.

0,2882 g Subst. verbrauchten bei der Neutralisation 4,75 ccm n/5-KOH (Faktor 1,006). — 0,1864 g Subst. verbrauchten bei der Neutralisation 2,8 ccm n/5-KOH (Faktor 1,006). — 0,1015 g Subst.: 10,1 ccm N (19°, 757 mm).

$C_6H_{10}O_4N_2 \cdot HClO_4$	Ber. $HClO_4$ 41,44	N 11,55
	Gef. „ 41,18, 41,52	„ 11,59

Durch einen besonderen Versuch wurde nachgewiesen, daß in dem untersuchten Perchlorat als organische Komponente wirklich Sarkosinanhydrid und nicht etwa Sarkosin vorhanden war. Aus dem Perchlorat ließ sich Sarkosinanhydrid vom Schmp. 146° zurückgewinnen.

3. Calciumchlorid + Sarkosinanhydrid

Man löst 0,22 g Calciumchloridhexahydrat und 0,14 g Sarkosinanhydrid in 4 ccm Alkohol und läßt an der Luft stehen. Allmähliche Ausscheidung farbloser Nadeln, die über Chlorcalcium getrocknet werden.

0,0964 g Subst.: 0,0955 g AgCl. — 0,0615 g Subst.: 5,1 ccm N (20°, 763 mm). — 0,0666 g Subst. gaben bei 135° einen Gewichtsverlust von 0,0088 g H_2O .

$C_6H_{10}O_4N_2 \cdot CaCl_2 \cdot 2H_2O$	Ber. N 9,89	Cl 24,53	H_2O 12,44
	Gef. „ 9,70	„ 24,50	“ 12,48

Nimmt man die Komponenten statt im Molekularverhältnis 1:1, wie beim ersten Versuch, im Molekularverhältnis 1:2, so entsteht wiederum die obige Verbindung.

0,0943 g Subst.: 0,0936 g AgCl. — 0,0608 g Subst.: 0,0120 g CaO (Glühen des Oxalats).

Ber. Cl 24,53	Ca 13,90	Gef. Cl 24,61	Ca 14,22
---------------	----------	---------------	----------

4. Calciumbromid + Sarkosinanhydrid

Man löst Sarkosinanhydrid und Calciumbromidhexahydrat im Molekularverhältnis 2:1 in wenig Wasser und dampft bis zur Sirupdicke ein. Beim Reiben mit einem Glasstab scheidet sich dann das Additionsprodukt krystallinisch aus. Hat man so Kräckelchen der Verbindung zur Verfügung, so kann man

sie bei weiteren Versuchen als Impfmaterial verwenden und die Verbindung in schönen, farblosen Nadeln erhalten. Sie werden über Chlorcalcium getrocknet.

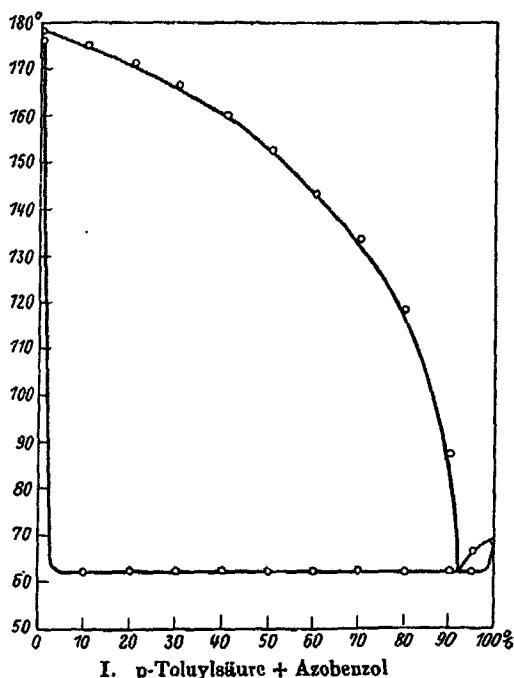
0,1274 g Subst.: 0,0688 g AgBr. — 0,1040 g Subst.: 0,0084 g CaO
(Glühen des Oxalats). — 0,1010 g Subst.: 10,5 ccm N (18°, 757 mm).

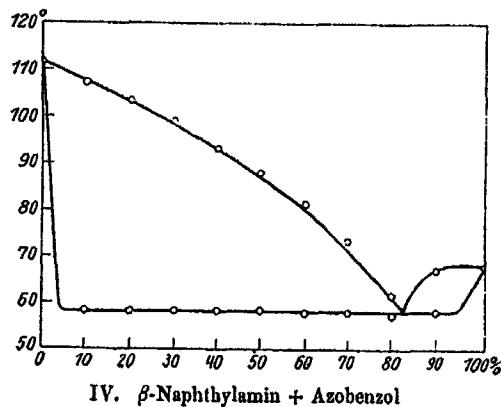
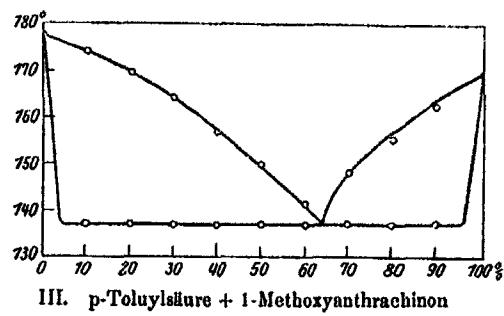
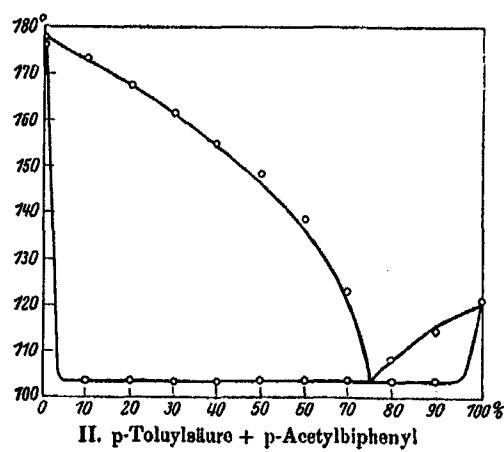
$3\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2$, CaBr_2 , $4\text{H}_2\text{O}$	Ber. Ca 5,74	Br 22,98	N 12,04	?
	Gef. „ 5,77	„ 22,98	„ 12,15	!

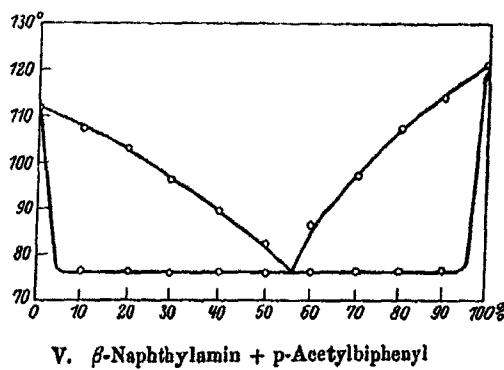
Eine Wasserbestimmung ließ sich nicht durchführen, da die Verbindung über Phosphorpentoxid im Vakuum keine Gewichtsabnahme zeigt und beim Erhitzen allmählich weitergehende Zersetzung eintritt.

Auftau-Schmelzkurven

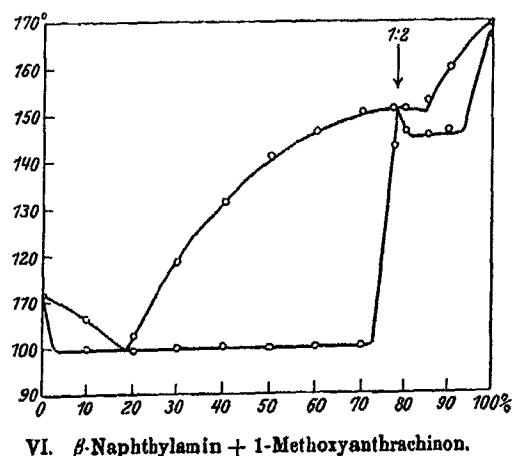
Die in den nachstehenden Aufbau-Schmelzkurven angegebenen Prozentzahlen sind Gewichtsprozente und beziehen sich stets auf die an zweiter Stelle genannte Komponente.



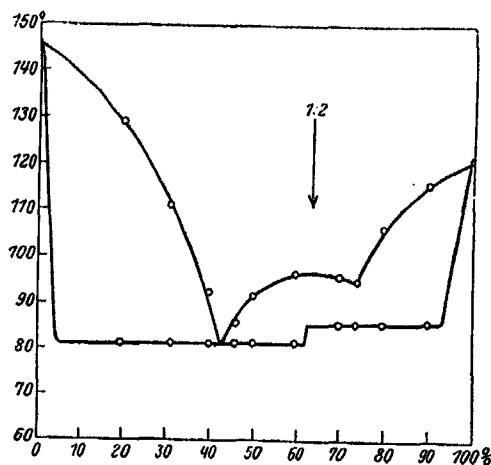




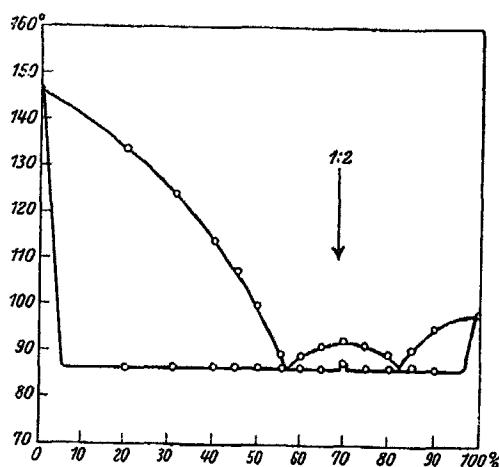
V. β -Naphthylamin + p-Acetyl biphenyl



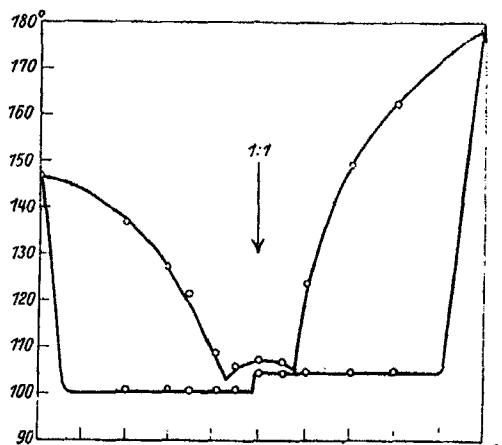
VI. β -Naphthylamin + 1-Methoxyanthracinon.



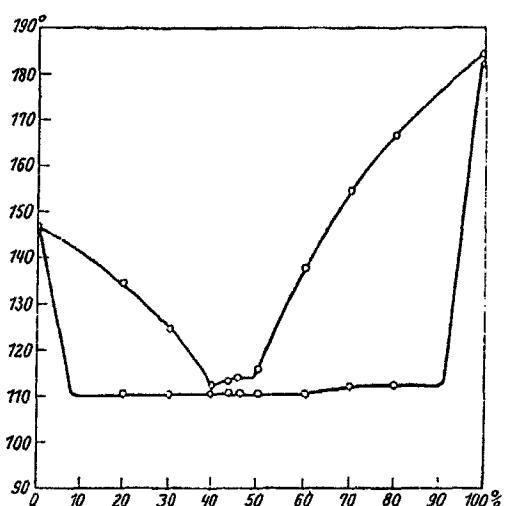
VII. Sarkosinanhdyrid + Benzoesäure



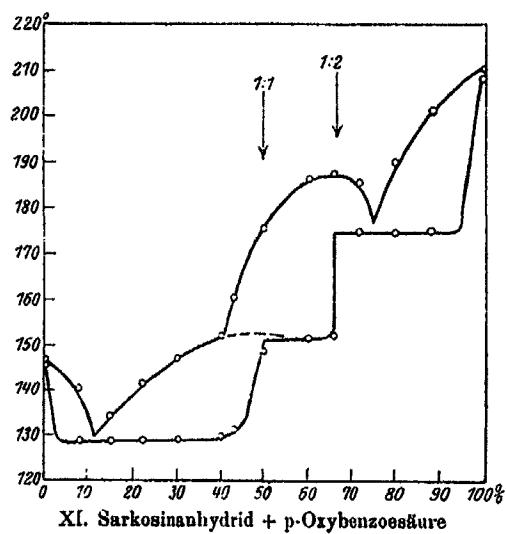
VIII. Sarkosinanhdyrid + o-Methoxybenzoësäure



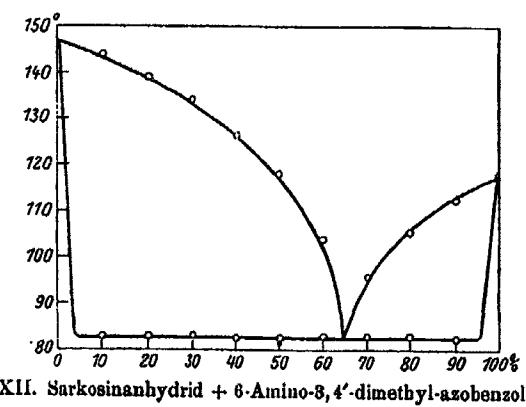
IX. Sarkosinanhyclid + p-Toluylsäure



X. Sarkosinanhyclid + Anissäure



XI. Sarcosinhydrid + p-Oxybenzoësäure



XII. Sarcosinhydrid + 6-Amino-8,4'-dimethyl-azobenzol

Bonn, Chemisches Institut im Januar 1930.

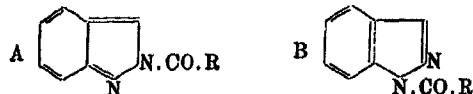
Mitteilungen aus dem Chemischen Institut der Universität Marburg

I. Über Acyl-pyrazole

Von K. v. Auwers und E. Cauer

(Eingegangen am 8. Februar 1930.)

Durch ausgedehnte Versuchsreihen¹⁾ ist festgestellt worden, daß N-Acyl-indazole in den isomeren Formen A und B auftreten können, und die ersteren mehr oder weniger leicht in die zweiten übergehen.

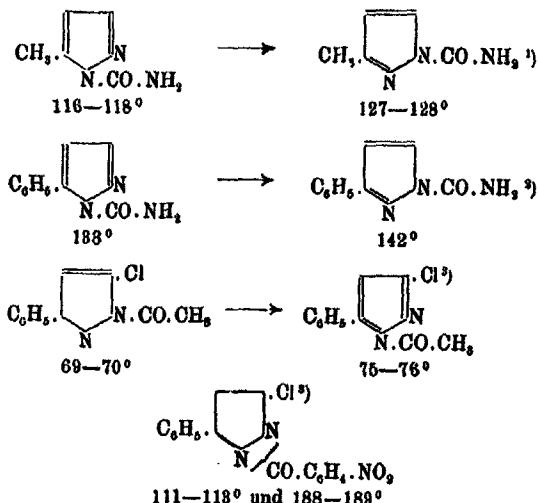


Entsprechendes gilt nach den bisherigen Beobachtungen für die Bz-Tetrahydro-indazole²⁾, wenn auch im einzelnen gewisse Unterschiede zwischen den echten und den hydrierten Indazolderivaten bestehen.

Da die Tetrahydro-indazole ihrem Bau nach nichts anderes sind als Pyrazole mit zwei, zum Ring zusammengeschlossenen, gesättigten Seitenketten, sollte man erwarten, daß auch die N-Acyl-verbindungen der einfachen Pyrazole in der Regel Isomere bilden, und vielleicht auch hinsichtlich ihrer relativen Beständigkeit bestimmte Regeln gelten. Die Verhältnisse liegen jedoch in dieser Körpergruppe wesentlich anders. Nur in ganz vereinzelten Fällen ist es bisher gelungen, von einem N-Acyl-derivat eines Pyrazols die beiden theoretisch möglichen Strukturisomeren zu erhalten. Sie sind hier zusammengestellt; die Pfeile deuten an, in welcher Richtung die Umlagerung vor sich geht; bei dem vierten Paar ist eine Verteilung der Formeln noch nicht möglich.

¹⁾ Literatur vgl. z. B. Ann. Chem. 451, 282 Anm. (1927).

²⁾ Vgl. z. B. Ann. Chem. 453, 211, 218 (1927).



Die Tatsache, daß die zahlreichen anderen acylierten Pyrazole, die im Laufe der Jahre von verschiedenen Forschern hergestellt wurden, bis jetzt nur jeweils in einer Form bekannt sind, läßt darauf schließen, daß bei diesen Körpern in der Regel das eine Isomere so stark begünstigt ist, daß die Nebenform sich leicht in dieses umlagert. Auch in den ersten beiden Fällen der obigen Zusammenstellung vollzieht sich der Übergang der labilen in die stabile Form mit größter Leichtigkeit. Um so auffallender ist, daß bei dem letzten — allerdings noch wenig untersuchten — Paar eine Überführung des einen Körpers in den anderen selbst bei hoher Temperatur noch nicht erzwungen werden konnte.

Diese Gegensätze im Verhalten analog gebauter Verbindungen erwecken den Wunsch, ihre Ursachen kennen zu lernen. Hinzu kommt, daß molekulare Umlagerungen jeglicher Art ein theoretisches Interesse besitzen und für die eigenartigen Isomerieverhältnisse der Pyrazole noch keine völlig befriedigende Erklärung gefunden worden ist. In diesem Zusammenhang

¹⁾ Auwers u. Daniel, dies. Journ. [2] 110, 243 (1925).

²⁾ Auwers u. Ottens, Ber. 58, 2072 (1925).

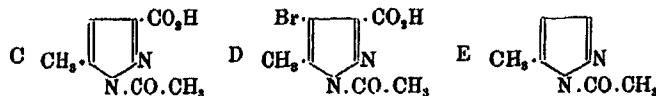
³⁾ Auwers u. H. Mauss, dies. Journ. [2] 110, 215f. (1925).

kommt dem scheinbar untergeordneten Problem der Konstitution und Beständigkeit acylierter Pyrazole eine Bedeutung zu, die eine eingehendere Beschäftigung mit ihm rechtfertigt. Denn man darf hoffen, auf diesem Wege einen Aufschluß über die in den Molekülen substituierter Pyrazole wirksamen Kräfte zu gewinnen.

Für systematische Untersuchungen über Acyl-pyrazole ist in erster Linie eine Methode erforderlich, die eine einwandfreie Bestimmung der Struktur dieser Verbindungen gestattet. Auf die Schwierigkeit dieser Aufgabe ist bereits früher wiederholt hingewiesen worden.¹⁾ Auch unsere erneuten Bemühungen haben, wie vorweg bemerkt sei, noch nicht zu einer allgemeinen Lösung geführt; immerhin gelang es in einzelnen Fällen, die Struktur derartiger Verbindungen sicher festzustellen. Ob sich das zu diesem Zweck benutzte Verfahren zu einer regelmäßig anwendbaren Methode ausgestalten lassen wird, bleibt weiteren Versuchen vorbehalten.

**Versuche zu Konstitutionsbeweisen
auf Grund der Victor Meyerschen Esterregel**

Zunächst versuchte man ein Verfahren, das sich zur Ermittelung der Konstitution von alkylierten Pyrazolen allgemein bewährt hatte, auf das Gebiet der Acyl-pyrazole zu übertragen. Entspricht das N-Acetyl-derivat der 3,5-Methyl-pyrazolcarbonsäure, das sich durch Kochen der Säure mit Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid leicht gewinnen läßt, der Formel C, so sollte sich sein 4-Bromderivat (D) mit 8prozent. alkoholischer Salzsäure leicht verestern lassen, und durch Abspaltung von Kohlendioxyd würde aus der acylierten Säure das 1-Acetyl-5-methyl-pyrazol (E) entstehen.



War aber der Säurerest an das der Carboxylgruppe benachbarte Stickstoffatom getreten, so durfte sich die gebromte Säure nicht verestern lassen, und das Produkt der Kohlendioxydabspaltung wäre das 1-Acetyl-3-methyl-pyrazol.

¹⁾ Vgl. z. B. dies. Journ. [2] 110, 213, 239 (1925).

Diese Versuchsserie scheiterte daran, daß bei der Bromierung der acetylierten Säure der nur lose haftende Säurerest regelmäßig abgestaltet wurde, auch wenn man bei dem Prozeß Natriumacetat hinzufügte oder bei niedriger Temperatur in einem Mittel arbeitete, das den entstehenden Bromwasserstoff leicht entweichen ließ. Dasselbe geschah, wenn man statt der N-Acetylverbindung der Säure das gleiche Derivat ihres Äthylesters zu bromieren suchte. Ging man den umgekehrten Weg, d. h. bromierte man die Säure erst und behandelte sie dann mit Acetylchlorid, so gelang es zwar, ein gebromtes N-Acetyl derivat zu erhalten, aber die Bindung des Säurerestes in dieser Substanz war so locker, daß er selbst bei den vorsichtigsten Esterifizierungsversuchen losgelöst wurde.

Nicht besser verliefen, wie von vornherein zu erwarten war, Versuche mit den entsprechenden 4-Chlor-derivaten.

Dagegen durfte man hoffen, daß N-Benzoyl-verbindungen weniger leicht verseift werden würden. Bei der Darstellung solcher Substanzen stieß man jedoch auf eine überraschende Schwierigkeit, denn die üblichen Benzoylierungsverfahren lieferten ganz oder fast ausschließlich Produkte, die zur Klasse der Diketopiperazine gehören. Hierüber ist bereits an anderer Stelle berichtet worden.¹⁾ Ein Benzoylderivat der gewünschten Art erhielt man schließlich glatt durch Kondensation von Aceton-oxalsäure mit Benzoyl-hydrazin (vgl. unten), aber wider Erwarten erwies es sich auch so unbeständig gegen verseifende Mittel, daß es für unsere Zwecke ebenfalls unbrauchbar war.

Da nach früheren Versuchen in der Reihe des Indazols und Tetrahydroindazols der Rest der o-Nitrobenzoësäure weniger leicht wandert als anderes Acyle, stellte man aus Aceton-oxalsäure und o-Nitrobenzoylhydrazin ein N-[o-Nitrobenzoyl]-derivat der Methyl-pyrazol-carbonsäure dar; derselbe Körper entstand auch, als man durch Kochen der entsprechenden Acetylverbindung mit o-Nitrobenzoylchlorid in Aceton das Acetyl durch den Rest der aromatischen Säure verdrängte. Im Gegensatz zu den bisher erwähnten Acylderivaten ließ sich der neue Körper, wie gehofft, mit 3prozent. methylalkoholi-

¹⁾ Ber. 61, 2402 (1928).

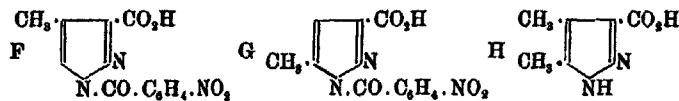
scher Salzsäure quantitativ verestern, ohne daß eine Abspaltung von Nitrobenzoyl stattfand. Dafür trat ein anderes Hindernis auf: es gelang auf keine Weise, Brom in den Pyrazolkern einzuführen, denn entweder blieb die Substanz unverändert, oder der Säurerest wurde abgespalten.

Genau so verhielt sich das N-[o-Nitrobenzoyl]-derivat der 3(5)-Pyrazol-carbonsäuren.

Man gewann aus diesen Versuchen den Eindruck, daß jeder der beiden Substituenten — Brom in 4-Stellung und o-Nitrobenzoyl am Stickstoff — den Eintritt der anderen erschwert oder ganz verhindert. Erwähnt sei, daß zufällig zur gleichen Zeit ähnliche Erfahrungen beim o-Amino-benzaldehyd gemacht wurden, denn dessen 3,5-Dibromderivat ließ sich nicht acetylieren; acetylierte man aber zunächst, so konnte nur ein Bromatom in den Kern eingeführt werden.¹⁾

Die besprochenen Versuche haben also im wesentlichen nur ergeben, daß die N-Acylderivate der 3,5-Methyl-pyrazol-carbonsäure, ebenso wie die meisten N-Acyl-3(5)-methyl-pyrazole, anscheinend die eine der beiden möglichen Formen bevorzugen, doch bleibt die Frage nach ihrer Struktur offen.

Da sich negative Substituenten in 4-Stellung als schädlich erwiesen hatten, ging man zur Untersuchung von Verbindungen über, die an dieser Stelle ein Methyl enthalten. Die nach den Angaben v. Pechmanns²⁾ aus Crotonsäureester und Diazomethan über das Pyrazolin gewonnene 4-Methyl-3(5)-pyrazol-carbonsäure ließ sich glatt in ein o-Nitrobenzoyl-derivat verwandeln und dieses wurde ebenso glatt durch 3prozent. methylalkoholische Salzsäure verestert. Daraus ergibt sich für die Nitrobenzoyl-verbindung die Formel F. Entsprechend verliefen Versuche, bei denen man die 4-Methyl-säure zuerst mit Chlorameisensäureäthylester behandelte, denn das entstandene N-Carbäthoxy-derivat ließ sich ebenso leicht esterifizieren, ist also gleichfalls nach dem Schema F gebaut.



¹⁾ Ann. Chem. 478, 158 (1930).

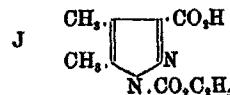
²⁾ Ber. 33, 3592 (1900).

Der Schluß, daß demnach der Nitrobenzoylverbindung der isomeren 3,5-Methyl-pyrazol-carbonsäure die Formel G zu kommt, ist nicht zwingend, denn die Verschiebung des Methys kann einen Einfluß auf die Stellung des Säureesters ausüben. Es war daher erforderlich, die Untersuchung auf eine 4,5-Dialkyl-pyrazol-3-carbonsäure¹⁾ auszudehnen.

Man könnte denken, durch Kondensation von einfachen Ketonen, wie Methyl-äthyl-keton, Diäthyl-keton usw., mit Oxal-ester und Behandlung der Produkte mit Hydrazin zu solchen Pyrazolen zu kommen, jedoch verlaufen die Reaktionen in anderer Weise.²⁾ Ein geeigneteres Ausgangsmaterial schien ein von Kötz³⁾ als C-Methyl-acetyl-brenztraubensäureester beschriebener Körper zu sein, aber die Substanz erwies sich bei näherer Untersuchung als ein O-Methyl-äther (vgl. unten). Dagegen gelang es, aus Crotonsäureester und Diazoäthan ein Pyrazolinderivat zu gewinnen, das durch Oxydation und Verseifung in die Dimethyl-pyrazol-carbonsäure H übergeführt werden konnte. Ihre Konstitution ist dadurch sicher gestellt, daß durch Abspaltung von Kohlendioxyd aus ihr das bekannte 4,5(3,4)-Dimethyl-pyrazol entstand.

Alle Versuche, in die Substanz direkt oder auf Umwegen den Rest der o-Nitrobenzoësäure einzuführen, blieben erfolglos, denn als einziges Reaktionsprodukt bildete sich regelmäßig ein Diketopiperazin.

Dagegen ließ sich fast überraschend leicht durch Einwirkung von Chlorameisensäureester ein N-Carbäthoxy-derivat gewinnen, das sich als äußerst leicht esterifizierbar erwies. Man muß ihm daher die Formel J zuschreiben. Bemerkt sei dabei,



daß bei vergleichenden Verseifungsversuchen die Carbäthoxygruppe sich den anderen Säureresten an Haftfestigkeit über-

¹⁾ Daß diese Verbindungen auch 3,4-Dialkyl-pyrazol-5-carbonsäuren sein können, spielt keine Rolle.

²⁾ Claisen, Ann. Chem. 284, 245 (1895); Diels, Ber. 39, 1933f. (1906).

³⁾ Dies Journ. [2] 90, 382 (1914).

legen erwies; für Esterifizierungsversuche der hier besprochenen Art sind daher diese N-Carbonsäureester besonders geeignet.

Nachdem sowohl bei einer 4-Alkyl-pyrazol-carbonsäure, als auch bei einem 4,5-Dialkyl-derivat nachgewiesen worden ist, daß ein eintretender Säurerest das von der Carboxylgruppe entferntere Stickstoffatom aufsucht, erscheint der Schluß berechtigt, daß dies auch in allen ähnlichen Fällen geschieht. Jedoch bleibt vorläufig fraglich, wie sich die Verhältnisse gestalten, wenn sich in 5-Stellung ein negativer Substituent, etwa ein Halogenatom, befindet.

Versuche zu Konstitutionsbeweisen durch Ringschluß von Hydrazonen

Diese Methode ist früher im hiesigen Institut zur Ermittlung der Struktur alkylierter und arylirter Pyrazole und Tetrahydro-indazole vielfach angewendet worden, hat sich aber später als unsicher erwiesen. Denn es wurde festgestellt, daß die Umsetzung der substituierten Hydrazine mit den als Ausgangskörper dienenden Enol-ketonen nicht nach einem allgemein gültigen, feststehenden Schema vor sich geht, sondern in verschiedener Weise verlaufen kann.¹⁾ Nur wenn das primäre Reaktionsprodukt gefaßt und seine Struktur eindeutig bestimmt werden kann, läßt sich aus dieser ein Schluß auf die Konstitution des durch Ringschluß aus dem Hydrazon entstehenden Pyrazols ziehen.

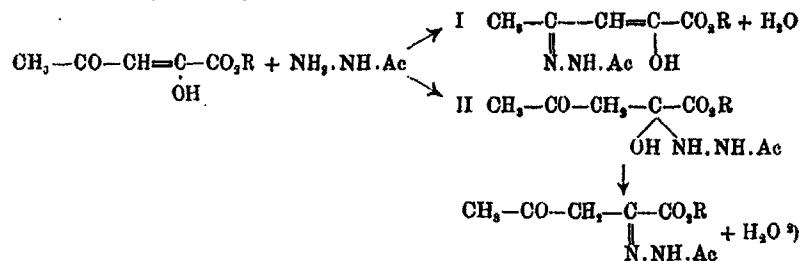
Kondensiert man freie Aceton-oxalsäure mit Säure-hydraziden, so erhält man Acyl-pyrazole, ohne daß es bisher in einem Falle gelungen wäre, ein Zwischenprodukt zu fassen. Nach dem Gesagten scheidet also diese Reaktion für die Konstitutionsbestimmung zunächst aus. Bemerkenswert ist, daß aus Aceton-oxalsäure und Semicarbazid selbst bei niedriger Temperatur und sonstigen Vorsichtsmaßregeln nicht ein N-Carbonamid der 3,5-Methyl-pyrazol-carbonsäure, sondern diese selber entsteht.

Für die Einwirkung von Acyl-hydrazinen auf die Ester der Aceton-oxalsäure gilt genau das Umgekehrte, wie für ihre

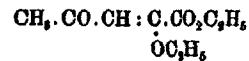
¹⁾ Auwers u. H. Mauss, Ann. Chem. 452, 182 (1927); dies. Journ. [2] 117, 811 (1927).

Umsetzung mit der Säure: man gewinnt ohne Schwierigkeit die primären Produkte, aber diese haben so wenig Neigung in Pyrazole überzugehen, daß in der Regel der Ringschluß auf dem üblichen Wege, d. h. durch Erhitzen mit Eisessig, nicht erzwungen werden konnte. Die einzige Ausnahme bildet bis jetzt das Semicarbazid, das mit Aceton-oxalester direkt ein N-Carbonamid des Methyl-pyrazol-carbonsäureesters liefert.

Für die Umsetzung zwischen Acyl-hydrazinen und Acetonoxalsäureestern kommen nach den Erfahrungen auf diesem Gebiet¹⁾ die folgenden beiden Schemata in Betracht:



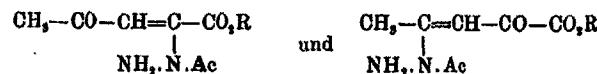
Um zwischen diesen beiden Möglichkeiten entscheiden zu können, kondensierte man den bereits von Claisen³⁾ beschriebenen O-Äther des Aceton-oxalsäureesters von der Formel



mit Benzoyl- und o-Nitrobenzoyl-hydrazin. Verlief die Reaktion nach Schema I, so waren die Derivate des ursprünglichen Äthers zu erwarten, da unter den eingehaltenen Versuchsbedingungen eine Verseifung des Äthers trotz dessen

¹⁾ Vgl. die Übersicht Ber. 59, 1285 (1926).

2) Formeln wie:



kommen, abgesehen von anderen Gründen, schon deswegen nicht in Frage, weil die betreffenden Kondensationsprodukte, z. B. das Benzoylhydrazon, alkalilöslich sind.

³⁾ Ber. 40, 3908 (1907).

Empfindlichkeit ausgeschlossen war (vgl. experimentellen Teil). Im anderen Fall mußten dagegen Hydrazone des freien Acetonoxalesters entstehen, da die zunächst entstehenden Anlagerungsprodukte sofort Alkohol abspalten (Schema II).

Der Versuch entschied in letzterem Sinn, dann die aus dem Äther und aus der Stammsubstanz erhaltenen Kondensationsprodukte waren paarweise identisch.¹⁾ In den Acetonoxalestern bildet also das der Carboxalkylgruppe benachbarte Hydroxyl oder die durch dieses aktivierte Doppelbindung den Angriffspunkt für die Acylhydrazine, was mit Beobachtungen bei ähnlichen Körpern übereinstimmt. Daß die Kondensationen zwischen der freien Acetonoxalsäure und Acylhydrazinen sich im gleichen Sinn abspielen, ist zwar nicht unbedingt sicher, aber doch recht wahrscheinlich. Danach würde die Bildung von Pyrazolderivaten bei diesen Reaktionen nach dem Schema



erfolgen. Man kommt somit für die N-Acylverbindungen der Pyrazol-3(5)-carbonsäure und ihrer Substitutionsprodukte zu denselben Formeln, die sich aus den im ersten Abschnitt besprochenen Versuchen ergeben hatten.

Hat man die Struktur einer N-Alkyl-pyrazol-carbonsäure festgestellt, so ist damit zugleich auch die Konstitution des zu grunde liegenden Pyrazols bestimmt, denn jene Säuren gehen oberhalb ihres Schmelzpunktes unter Abgabe von Kohlendioxid glatt in die zugehörigen Basen über, ohne daß bei diesem Prozeß atomistische Verschiebungen zu befürchten wären. Bei den Acylderivaten liegen die Verhältnisse leider nicht so günstig. Erstens treten beim Erhitzen der acylierten Pyrazolcarbonsäuren häufig andere Reaktionen neben oder an Stelle der gewünschten ein. So erhält man nicht selten statt der Pyrazole überwiegend oder ausschließlich Diketopiperazine.²⁾

¹⁾ Auch das nach Kötz dargestellte Methylierungsprodukt des Acetonoxalesters lieferte mit o-Nitrobenzoylhydrazin das gleiche Hydrazon wie der Stammkörper. Dies beweist, daß die fragliche Verbindung kein C-Derivat, sondern ein O-Äther ist.

²⁾ Ber. 61, 2404 (1928).

Bei der Verwendung von N-Carbalkoxyverbindungen ist dies nicht der Fall, dafür spalten aber diese Substanzen bei der zur Zersetzung erforderlichen hohen Temperatur nicht nur aus dem Carboxyl Kohlendioxyd ab, sondern auch aus dem Carbonylkohlenstoffatom, so daß Gemische von 3—4 Substanzen entstehen können. Vor allem aber muß mit der Möglichkeit gerechnet werden, daß beim Erhitzen das Acyl von dem einen Stickstoffatom zum anderen wandert, zumal durch den Fortfall der Carboxylgruppe die Valenzverteilung im Kern eine andere wird. Man kann somit aus der bekannten Struktur einer N-Acyl-pyrazol-carbonsäure nicht mit Sicherheit die Konstitution des aus ihr entstehenden Pyrazols ableiten, sondern muß nach anderen Hilfsmitteln suchen.

Versuche zur Oxydation von Acyl-pyrazolinen

Es ist schon früher¹⁾ darauf hingewiesen worden, daß im allgemeinen die Oxydation von Pyrazolinen ein vortreffliches Mittel bietet, um die Struktur der dabei entstehenden Pyrazole zu erkennen, dieses Verfahren aber leider bei den Acylverbindungen versagt. Trotz der früheren Mißerfolge haben wir erneut versucht, Acyl-pyrazoline zu Acyl-pyrazolen zu oxydieren, sind aber nicht glücklicher gewesen. Da sich Pyrazolin-carbonsäureester erfahrungsgemäß verhältnismäßig leicht und glatt oxydieren lassen, benutzten wir in erster Linie den 1-Benzoyl-4-methyl-pyrazolin-3-carbonsäuremethylester



als Ausgangsmaterial. Als Oxydationsmittel wurden Brom, Jod, konzentrierte Salpetersäure, nitrose Gase und salpetrige Säure verwendet. Die meisten Mittel versagten völlig; nur Brom wirkte oxydierend, jedoch wurde gleichzeitig der Benzoesäurerest abgespalten. Möglicherweise wurde hierdurch die Oxydation erst ermöglicht. Ob vielleicht Oxydationsversuche

¹⁾ Ann. Chem. 458, 199f. (1927).

mit den beständigen N-Carbonsäureestern besseren Erfolg haben werden, soll noch geprüft werden.

Nach dem Vorbild der von Knoevenagel¹⁾ bei Dihydropyridinderivaten durchgeführten katalytischen Dehydrierungen versuchte man, Acylpyrazoline durch Erhitzen mit fein verteiltem Kupfer, Platin oder Palladium in die zugehörigen Pyrazolderivate überzuführen, jedoch gleichfalls vergeblich.

Aufbau und Umlagerung carboxylfreier Acyl-pyrazole

Nach Versuchen von E. Wolter

Es ist oben mitgeteilt worden, daß aus freier Acetonoxalsäure und Acylhydrazinen sogleich Acyl-pyrazol-carbonsäuren entstehen, während bei Anwendung von Estern der Acetonoxalsäure die Reaktion in der Regel bei der Bildung von Acylhydrazone Halt macht, da diese Substanzen wenig Neigung zeigen, in Pyrazole überzugehen. Es wurde jedoch erwähnt, daß entgegen dieser Regel die Acetonoxalsäure-ester mit Semicarbazid direkt ein Pyrazolderivat liefern. Ob Ringschluß eintritt oder nicht, hängt also sowohl von der Natur des Diketons wie von der Art des Acylhydrazins ab.

Ähnliche Beobachtungen sind vereinzelt schon früher gemacht worden. Beispielsweise vereinigten sich Acetylaceton und Hydrazincarbonsäure-äthylester ohne Schwierigkeit zu einem Dimethyl-pyrazol-N-carbonsäureester, während entsprechende Versuche mit Oxymethylen-aceton unbefriedigend verliefen.²⁾

Besseren Erfolg hatten Versuche, die nach Abschluß unserer gemeinsamen Versuche Herr Dr. Wolter angestellt hat.

Posner³⁾ hat gezeigt, daß aus Semicarbazid und Acetylaceton oder Benzoylacetone sogleich Carbonamide der entsprechenden Pyrazole entstehen. Läßt man o-Nitrobenzoylhydrazin auf Methyl-acetylaceton⁴⁾ einwirken, so verläuft die Reaktion entsprechend, d. h. man bekommt das o-Nitrobenzoylderivat des 3, 4, 5-Trimethyl-pyrazols. Die Umsetzung

¹⁾ Ber. 36, 2848 (1903).

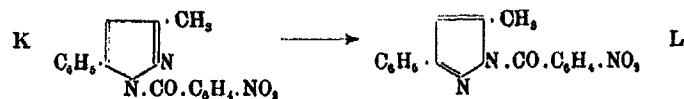
²⁾ Auwers u. Daniel, dies. Journ. [2] 110, 241 (1925).

³⁾ Ber. 34, 3980 (1901).

⁴⁾ Dieses Keton wurde, weil es gerade zur Verfügung stand, an Stelle der Stammsubstanz verwendet.

des Benzoyl-acetons mit jenem Hydrazin führt dagegen zunächst zu einem Hydrazon, das erst beim Kochen mit Eisessig oder — besser — bei der Behandlung mit Phosphoroxychlorid in ein N-Nitrobenzoyl-Derivat des 3,5-Methylphenyl-pyrazols übergeht. Diese Verbindung vom Schmp. 157° ist isomer mit dem Umsetzungsprodukt dieses Pyrazols mit o-Nitrobenzoylchlorid, das bei 107—108° schmilzt. Längeres Kochen mit Nitrobenzol hielt die hochschmelzende Substanz aus; als man sie aber unter verminderter Druck 10 Minuten sieden ließ und dann überdestillierte, hatte sie sich quantitativ in das niedrigschmelzende Isomere umgelagert.

Nach seiner Bildungsweise entspricht der Körper (157°) ohne Zweifel der Formel K; der Umlagerungsprozeß verläuft also nach dem Schema



Wie in der Methyl-pyrazolcarbonsäure und ihren Estern die Säurereste das vom Carboxyl entfernte Stickstoffatom aufsuchen, so bevorzugt in dem eben besprochenen Fall das Acyl gleichfalls den vom negativen Substituenten abgelegenen Stickstoff. Ob diese abstoßende Wirkung bestimmter Substituenten tatsächlich ein Ausfluß ihrer chemischen Natur ist, oder ob daneben oder statt ihrer sterische Momente eine Rolle spielen, läßt sich vorläufig nicht sagen. Systematische Versuche über die Bedingungen, von denen der Ringeschluß eines acylierten Hydrazons zum Pyrazolderivat und weiter die Beständigkeit isomerer Acyl-pyrazole abhängen, sind in Angriff genommen.

Hinsichtlich der Bezeichnung der im experimentellen Teil zu beschreibenden Verbindungen sei folgendes bemerkt: Von den jeweils 2 Formeln, die für asymmetrisch substituierte Pyrazole mit freier Imidogruppe in Frage kommen, ist regelmäßig diejenige gewählt worden, von der sich die Acylderivate direkt ableiten; also z. B. nicht 3-Methyl-pyrazol-5-carbonsäure, sondern 5-Methyl-pyrazol-3-carbonsäure, da in den Acylverbindungen der Säurerest in Nachbarschaft vom Methyl steht.

Experimenteller Teil

1. 5-Methyl-pyrazol-3-carbonsäure und Derivate

Die Säure (Schmp. 236°) und ihr Äthylester (Schmp. 83°) wurden aus Aceton-oxalester nach den Angaben von Knorr und Macdonald¹⁾ dargestellt. Den Methylester gewann man durch Kochen der Säure mit methylalkoholischer Salzsäure. Er ging unter 14 mm Druck als zähes Öl über, erstarrte beim Reiben und ließ sich aus viel Ligroin (Sdp. 50—60°) umkristallisieren. Weiße Nadelchen vom Schmp. 75—78°. Im allgemeinen leicht löslich.

0,1080 g Subst.: 18,6 ccm N (18°, 781 mm).

$C_6H_5O_2N_2$ Ber. N 20,0 Gef. N 20,1

4-Brom-derivat. Die Säure nahm in heißem Eisessig die berechnete Menge Brom fast augenblicklich auf. Der beim Erkalten ausgefallene Niederschlag wurde zweimal aus Eisessig umkristallisiert. Hell-graubraunes, sandiges Pulver. Schmelzpunkt 253°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Eisessig, unlöslich in Äther und Benzol. Der Körper entstand auch bei der Bromierung des N-Acetyl-derivates der Säure in Eisessig.

0,0896 g Subst.: 11,1 ccm N (18°, 740 mm). — 0,1986 g Subst.: 0,1841 g AgBr. — 0,1523 g Subst. (aus dem Acetyl-derivat): 0,1896 g AgBr.

$C_6H_5O_2N_2Br$	Ber. N 18,7	Br 39,0
	Gef. „ 18,9	„ 39,4, 39,0

Nachträglich fanden wir, daß der Körper bereits von Rojahn²⁾ dargestellt worden ist, der gleichfalls den Schmelzpunkt zu 253° angibt.

Das 4-Brom-derivat des Äthylesters wurde zuerst erhalten, als man dessen 1-Acetyl-derivat in Eisessig bromierte. Später wurde die Verbindung unmittelbar aus dem Ester bereitet. Das schnell ausfallende bromwasserstoffsäure Salz, das bei 188° schmilzt, wurde durch Kochen mit Wasser zerlegt und die freie Base nach dem Erstarren aus Schwerbenzin umkristallisiert. Feine, verfilzte, weiße Nadeln. Der

¹⁾ Ann. Chem. 279, 217 (1894).

²⁾ Arch. Pharm. 264, 842 (1926).

Schmelzpunkt schwankte bei den einzelnen Präparaten zwischen 105° und 108°. Im allgemeinen leicht löslich.

0,1147 g Subst.: 12,6 ccm N (20°, 748 mm). — 0,1886 g Subst.: 0,1514 g AgBr.

C ₆ H ₅ O ₂ N ₂ Br	Ber. N 12,0	Br 84,8
	Gef. „ 12,3	„ 84,2

Von den entsprechenden 4-Chlor-derivaten erhielt man den Äthylester durch Zugabe von Sulfurylchlorid (8,5 g) zu einer Lösung des 3,5-Methyl-pyrazol-carbonsäureesters (2 g) in absolutem Äther. Man verrieb das ausgefallene salzaure Salz mit Sodalösung und krystallisierte die Base aus Ligroin um. Weiße Flocken vom Schmp. 103—104°. Leicht löslich in Alkohol und Äther.

0,0728 g Subst.: 9,8 ccm N (9°, 750 mm).

C ₆ H ₅ O ₂ N ₂ Cl	Ber. N 14,9	Gef. N 15,1
--	-------------	-------------

Die zugehörige freie Säure ist ein weißes, sandiges Pulver, das aus Wasser umkrystallisiert werden kann. Schmelzpunkt 257—258°. Mäßig löslich in Alkohol, schwer in Wasser, unlöslich in Benzol.

0,0626 g Subst.: 9,8 ccm N (10°, 746 mm).

C ₆ H ₅ O ₄ N ₂ Cl	Ber. N 17,5	Gef. N 17,4
--	-------------	-------------

1-Carbäthoxy-derivat. Eine wäßrige Lösung von Aceton-oxalsäure — dargestellt nach Mumm und Bergell¹⁾ — versetzte man mit einer konz. alkoholisch-wäßrigen Lösung von Carbäthoxy-hydrazin²⁾ (1/4 Molg.) und ließ das Gemisch 1—2 Tage bei 30—40° stehen. Das Pyrazol-derivat schied sich zum größten Teil aus, der Rest wurde durch Einengen der Mutterlauge gewonnen. Weiße Nadelchen aus Alkohol, Schmp. 174—175°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser, unlöslich in Äther.

0,1161 g Subst.: 0,2048 g CO₂, 0,0559 g H₂O.

C ₆ H ₁₀ O ₄ N ₂	Ber. C 48,5	H 5,1
	Gef. „ 48,1	„ 5,4

1-Acetyl-derivat. Man kochte die Säure einige Stunden mit der 5 fachen Menge Acetylchlorid, verjagte den Überschuß

¹⁾ Ber. 45, 3040 (1913).

²⁾ Dargestellt nach Diels, Ber. 47, 2188 (1914).

des Chlorids und krystallisierte den Rückstand aus Alkohol um. Weiße, glänzende, flache Nadeln vom Schmp. 171—172°. Ein Präparat, das durch Kondensation von Aceton-oxalsäure mit Acetylhydrazin gewonnen worden war, schmolz bei 173° bis 174°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwer in Wasser, unlöslich in Benzol.

0,1029 g Subst.: 0,1887 g CO₂, 0,0449 g H₂O. — 0,1176 g Subst.: 17,8 ccm N (19°, 742 mm).

C ₇ H ₈ O ₃ N ₂	Ber. C 50,0	H 4,8	N 16,7
	Gef. „ 50,0	„ 4,9	„ 16,9

Man kann die Verbindung auch durch mehrstündigtes Kochen der Säure mit Essigsäureanhydrid gewinnen. Das ausgefallene Produkt ist nach dem Waschen mit Äther rein.

Zur Darstellung des Äthylesters vom Acetyl-derivat kochte man 5 g Methyl-pyrazol-carbonsäureäthylester mit 20 g Acetylchlorid, bis sich kein Chlorwasserstoff mehr entwickelte, was etwa 2 Stunden dauerte. Nach dem Vertreiben des überschüssigen Chlorids filtrierte man den ölichen Rückstand heiß von geringen Mengen salzauren Salzes ab und destillierte ihn im Sichelkolben. Unter 14 mm Druck ging alles zwischen 141° und 143° über und erstarrte zu einer schneeweissen Masse, die man aus verdünntem Alkohol umkrystallisierte. Weiße Nadeln vom Schmp. 68,5—69,5°. Im allgemeinen leicht löslich.

0,1415 g Subst.: 18,5 ccm N (21°, 744,5 mm).

C ₉ H ₁₄ O ₃ N ₂	Ber. N 14,3	Gef. N 14,5
--	-------------	-------------

Daß der Körper bei der Bromierung in Eisessig verseift wird, wurde bereits gesagt. Um die Verseifung wenn möglich zu vermeiden, gab man zu einer Lösung der Verbindung in kaltem absolutem Äther allmählich die berechnete Menge Brom und ließ das Gemisch stehen. Nach einigen Stunden hatten sich reichliche Mengen eines bromwasserstoffsauren Salzes abgeschieden, das beim Verreiben mit Wasser in ein schnell erstarrendes Öl überging. Die Substanz erwies sich als der Brom-methyl-pyrazol-carbonsäureester; es war also wiederum Verseifung eingetreten.

Dies gab Veranlassung, die Beständigkeit verschiedenartiger Acyl-pyrazole gegen Säuren zu prüfen. Zu diesem Zweck löste man je 0,5 g vom Acetyl-, Benzoyl-, o-Nitro-

benzoyl- und Carbäthoxy-Derivat der 5-Methyl-pyrazol-3-carbonsäure in je 10 ccm Chloroform, verdünnte die Lösungen mit 5 ccm Äther, leitete einige Minuten einen kräftigen Strom von Chlorwasserstoff durch die Lösungen und ließ sie dann verschlossen bei Zimmertemperatur stehen. Nach 2 Stunden waren die Acetyl- und die Benzoylverbindung etwa zur Hälfte gespalten. Beim Nitrobenzoyl-Derivat machte sich erst nach 6—7 Stunden der Beginn einer Spaltung durch Sinken des Schmelzpunktes bemerkbar. Noch beständiger war der N-Carbonsäureester.

1-Acetyl-derivat des Methylesters. Diese Substanz, die man zur Vergleichung von Siedepunkten brauchte (siehe die nachstehende Arbeit), wurde durch Kochen des Esters mit Acetylchlorid gewonnen. Lange, weiße Nadeln aus Ligroin. Schmp. 67—68°. Im allgemeinen leicht löslich.

0,0954 g Subst.: 12,4 ccm N (12°, 751 mm).

C₈H₁₀O₂N₂ Ber. N 15,4 Gef. N 15,2

1-Carbäthoxy-derivat des Methylesters. Wurde zum gleichen Zweck dargestellt und durch Kochen des Esters mit Chlorameisensäure-äthylester erhalten. Lange Spieße aus Ligroin. Schmp. 91—92°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, mäßig in Ligroin.

0,0920 g Subst.: 10,8 ccm N (15°, 748 mm).

C₉H₁₂O₂N₂ Ber. N 18,2 Gef. N 18,4

Zum 4-Brom-derivat der acetylierten Säure gelangte man, indem man 8 g gebromte Säure mit 30 g Acetylchlorid 5—6 Stunden kochte, bis alles in Lösung gegangen war. Aus Toluol schied sich der Körper in feinen, weißen Krystallchen aus, die bei 179—180° unter lebhafter Gasentwicklung in ein ungeschmolzen bleibendes Diketopiperazin-derivat übergehen.

0,0957 g Subst.: 9,6 ccm N (18°, 740 mm). — 0,1989 g Subst.: 0,1526 g AgBr.

C ₇ H ₈ O ₂ N ₂ Br	Ber. N 11,3	Br 82,4
	Gef. „ 11,3	„ 82,6

Leitet man in eine auf 0° abgekühlte acetonische Lösung dieses Acetyl-derivates trocknen Chlorwasserstoff ein, so scheidet sich nach kurzer Zeit die gebromte Methyl-pyrazol-carbonsäure

vom Schmp. 253° aus. Ebenso wird die Acetylverbindung verseift, wenn man sie etwa 1/2 Minute in einer Sodalösung beläßt.

1-Benzoyl-derivat. Wurde aus Aceton-oxalsäure und Benzoyl-hydrazin wie das Carbäthoxy-derivat gewonnen. Feine, weiße Nadeln aus Alkohol. Schmp. 180°. Leicht löslich in Aceton, mäßig in Alkohol, schwer in Wasser.

0,0816 g Subst.: 0,1868 g CO₂, 0,0885 g H₂O. — 0,0807 g Subst.: 9,0 ccm N (19°, 752 mm).

C ₁₃ H ₁₁ O ₅ N ₂	Ber. C 62,6	H 4,4	N 12,2
	Gef. „ 62,4	„ 4,6	„ 12,6

Als der Körper 10—20 Minuten mit 3 prozent. methyl- oder äthyl-alkoholischer Salzsäure gekocht wurde, entstanden unter Abspaltung des Benzoësäurerestes die entsprechenden Ester der Methyl-pyrazol-carbonsäure.

1-Nitrobenzoyl-derivat. Ein Präparat dieser Verbindung wurde analog dem Benzoylderivat dargestellt. Ein zweites Präparat erhielt man, als man eine acetonische Lösung der oben beschriebenen Acetylverbindung mit 1 1/4 Molg. o-Nitrobenzoylchlorid¹⁾ versetzte und das Gemisch 2—3 Stunden kochte. Ein Teil des Umwandlungsproduktes schied sich freiwillig aus, weitere Mengen wurden nach dem Eindampfen gewonnen und durch Digestion mit Äther gereinigt. Aus Alkohol fällt der Körper als weißes Pulver aus. Schmp. 222° bis 224°. Leicht löslich in Alkohol und Aceton, unlöslich in Äther und Benzol.

0,1189 g Subst.: 0,2180 g CO₂, 0,0940 g H₂O. — 0,1112 g Subst.: 15,4 ccm N (17°, 736 mm).

¹⁾ Es ist seiner Zeit (dies. Journ. [2] 110, 259 [1925]) mitgeteilt worden, daß jede Gefahr einer Explosion bei der Destillation des o-Nitrobenzoylchlorids im Vakuum ausgeschaltet sein soll, wenn man zuvor für vollständige Entfernung des überschüssigen Thionylchlorids sorgt. Trotz genauer Beobachtung der damals gegebenen Vorschriften sind in der Zwischenzeit doch noch mehrfach Explosionen erfolgt. Nach den neuesten Erfahrungen von Herrn Dr. Wolter empfiehlt es sich, die Destillation nicht im Ölbad, sondern mit freier, fächelnder Flamme vorzunehmen, da man so bei irgendwelchen verdächtigen Anzeichen die Heizquelle rascher entfernen und damit weitergehender Zersetzung besser vorbeugen kann.

$C_{13}H_9O_6N_3$	Ber. C 52,3	H 3,8	N 15,3
	Gef. „ 52,2	„ 3,8	„ 15,5

2—3 Minuten kann die Substanz in kalter Sodalösung verweilen, ohne verändert zu werden.

Ihr Methylester wurde in quantitativer Ausbeute gewonnen, als man 1 g der Säure 15 Minuten mit 3 prozent. methylalkoholischer Salzsäure kochte und dann die Lösung in Wasser goß. Weiße Nadelchen aus Schwerbenzin. Schmelzpunkt 163—165°. Leicht löslich in Alkohol und Aceton, schwer in Äther.

0,1016 g Subst.: 0,2019 g CO₂, 0,0861 g H₂O.

$C_{13}H_{11}O_6N_3$	Ber. C 54,0	H 3,8
	Gef. „ 54,2	„ 4,0

Eine Lösung des Nitrobenzoyl-derivates der freien Säure nahm weder bei gewöhnlicher noch bei erhöhter Temperatur nennenswerte Mengen von Brom auf; man gewann beim Einengen der Lösungen das Ausgangsmaterial fast vollständig zurück. Löst man die Substanz bei 0° in 2 n-Natronlauge auf und gab Natriumhypobromit hinzu, so trat im Laufe von 2—3 Minuten keine Umsetzung ein. Bei längerer Einwirkungsduer oder Erwärmung auf Zimmertemperatur entstanden Gemische von der gebromten Methyl-pyrazol-carbonsäure und o-Nitrobenzoësäure.

Erhitzte man die Säure über ihren Schmelzpunkt, so erhielt man in sehr schlechter Ausbeute das bekannte N-Nitrobenzoyl-derivat des 3(5)-Methyl-pyrazols vom Schmelzpunkt 120°.¹⁾

1-Carbonamid des Methyl-pyrazol-carbonsäureäthylesters
Man ließ eine konz. wäßrig-alkoholische Lösung äquimolekularer Mengen von Aceton-oxalester und essigsaurem Semicarbazid 2—3 Tage bei 40° stehen und krystallisierte das ausgeschiedene Reaktionsprodukt 2—3 mal aus Toluol um. Feine, büschelförmig verwachsene, weiße Nadeln, die unter heftiger Gasentwicklung bei etwa 131° schmelzen. Der Schmelz- oder Zersetzungspunkt hängt von der Art des Erhitzen ab. Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Benzol.

¹⁾ Dies. Journ. [2] 110, 259 (1925).

0,0816 g Subst.: 0,1457 g CO₂, 0,0402 g H₂O. — 0,0748 g Subst.:
18,8 ccm N (16°, 750 mm).

C ₈ H ₁₁ O ₃ N ₃	Ber. C 48,7	H 5,6	N 21,3
	Gef. „ 48,7	„ 5,5	„ 21,3

Als man den Körper in alkoholischer Kalilauge bei Zimmer-temperatur stehen ließ, trat nach einiger Zeit Ammoniak-geruch auf. Nach 2 Stunden dunstete man im Vakuum ein. Der Rückstand war ein Gemisch von Pottasche und Methyl-pyrazol-carbonsäureäthylester (82°).

Als man in derselben Weise die freie Acetoxal-säure mit Semicarbazid behandelte, entstand statt des er-warteten Carbonamides die 5-Methyl-pyrazol-3-carbon-säure, wie der Schmelzpunkt (235—236°) und eine Analyse ergaben.

0,0826 g Subst.: 0,1448 g CO₂, 0,0374 g H₂O.

C ₆ H ₈ O ₃ N ₂	Ber. C 47,6	H 4,8
	Gef. „ 47,8	„ 5,1

Auch als der Versuch bei — 12° wiederholt wurde, verließ er ebenso, d. h. beim Ringschluß wurde wiederum die Carbon-amid-Gruppe abgespalten.

2. 4-Methyl-pyrazol-3-carbonsäure und Umwandlungsprodukte

Die Säure und ihr Methylester wurden auf dem von Burkhard und v. Pechmann¹⁾ gewiesenen Weg über die entsprechenden Pyrazolinderivate dargestellt und entsprachen in ihren Eigenschaften den Literaturangaben.

1-Acetyl-derivat. Wurde durch mehrstündigtes Kochen der Säure mit Essigsäureanhydrid erhalten. Weiße, glitzernde Nadelchen aus verdünntem Alkohol. Schmp. 198—199°. Im allgemeinen leicht löslich.

0,0933 g Subst.: 14,0 ccm N (16°, 746 mm).

C ₇ H ₈ O ₃ N ₂	Ber. N 16,7	Gef. N 16,9
---	-------------	-------------

Der Methylester der Acetylverbindung entstand, als man den Methyl-pyrazol-carbonsäuremethylester 2 Stunden mit Acetylchlorid kochte. Das Reaktionsprodukt ging unter 12 mm

¹⁾ Ber. 83, 3592 (1900).

Druck vollständig bei 184° über, erstarrte und wurde aus Ligroin umkristallisiert. Prächtige, sternförmig angeordnete Spieße. Schmp. 98—99°. Im allgemeinen leicht löslich.

0,1109 g Subst.: 15,4 ccm N (19°, 744 mm).

$C_6H_{10}O_5N_2$ Ber. N 15,4 Gef. N 15,5

1-Carbäthoxy-derivat des Methylesters. Wurde durch kurzes Aufkochen des Esters mit Chlorameisensäureäthylester gewonnen. Die Substanz destillierte unter 18 mm Druck bei 177°, erstarrte und wurde aus Ligroin umkristallisiert. Weißes Krystallpulver vom Schmp. 86—87°. In den meisten organischen Mitteln leicht löslich.

0,1116 g Subst.: 18,2 ccm N (19°, 749 mm).

$C_6H_{10}O_4N_2$ Ber. N 18,2 Gef. N 18,8

1-Carbäthoxy-derivat der Säure. Entstand bei 2 stündigem Kochen der Säure mit Chlorameisensäureester. Farblose Prismen aus Toluol. Schmp. 156—157°. Mäßig löslich in Alkohol und Wasser, schwer in Benzol und Toluol.

0,0742 g Subst.: 9,4 ccm N (19°, 749 mm).

$C_6H_{10}O_4N_2$ Ber. N 14,2 Gef. N 14,8

Durch 10 Minuten dauerndes Kochen mit methylalkoholischer Salzsäure wurde die Säure in den oben beschriebenen Ester vom Schmp. 86—87° verwandelt. Dieser entstand auch, als man das Silbersalz des Carbäthoxy-derivates in ätherischer Aufschämmung mit Jodmethyl behandelte.

1-[o-Nitrobenzoyl]-derivat. 1 g Säure und 2 g o-Nitrobenzoylchlorid verrieb man zu einem Brei und erhielt das Gemisch unter Ausschluß von Feuchtigkeit $\frac{1}{3}$ Stunde auf 150°. Als die anfangs lebhafte Salzsäureentwicklung nachgelassen hatte, pulverte man den entstandenen festen Kuchen, zog mit Äther noch vorhandenes Chlorid aus und krystallisierte den Rückstand aus Eisessig um. Feines, hellbraunes Krystallpulver vom Schmp. 225—226°. Leicht löslich in Methylalkohol, mäßig in Alkohol, schwer in Eisessig, unlöslich in Äther.

0,0970 g Subst.: 0,1868 g CO_2 , 0,0881 g H_2O .

$C_{12}H_9O_6N_2$	Ber. C 52,4	H 3,3
	Gef. „ 52,5	„ 3,8

Der Körper wurde auch in guter Ausbeute erhalten, wenn man das Säurechlorid in absolutem Äther zu einer gut gekühlten Lösung der Säure in Pyridin tropfen ließ und das Gemisch nach 20 Minuten in eiskalte verdünnte Schwefelsäure goß. Das Rohprodukt war durch eine geringe Menge eines Diketopiperazins verunreinigt.

Durch $\frac{1}{2}$ stündiges Erhitzen mit 8 prozent. methylalkoholischer Salzsäure wurde das Nitrobenzoyl-derivat quantitativ in seinen Methylester umgewandelt. Weißes Pulver aus Alkohol. Schmp. 150,5—151,5°. Leicht löslich in Benzol, mäßig in Alkohol.

0,1186 g Subst.: 14,9 ccm N (16°, 750 mm).

$C_{15}H_{11}O_2N_3$ Ber. N 14,5 Gef. N 14,4

Ein Vergleichspräparat wurde dadurch gewonnen, daß man den Methylester der Methyl-pyrazol-carbonsäure mit o-Nitrobenzoylchlorid 20 Minuten auf 140° erhielt.

Derselbe Ester entstand auch, als man das Silbersalz der nitrobenzoylierten Säure in ätherischer Aufschämmung mit einem Überschuß von Jodmethyl schüttelte.

1-[o-Nitrobenzoyl]-4-methyl-pyrazol. 2 g der Säure vom Schmp. 225—226° wurden bis zum Aufhören der Gasentwicklung über ihren Schmelzpunkt erhitzt. Unter 15 mm Druck ging das Spaltungsprodukt zwischen 195° und 215° über und erstarrte. Durch Verreiben mit Soda zog man 0,6 g o-Nitrobenzoësäure aus; den Rückstand krystallisierte man aus Alkohol um. Weiße Nadelchen vom Schmp. 107°. Leicht löslich in Aceton, mäßig in Benzol, schwer löslich in Äther. Ausbente: etwa 40% d. Th.

0,1027 g Subst.: 16,6 ccm N (20°, 746 mm).

$C_{15}H_{11}O_2N_3$ Ber. N 18,2 Gef. N 18,1

Derselbe Körper entstand, als man äquimolekulare Mengen 4-Methylpyrazol und o-Nitrobenzoylchlorid in absolutem Äther zusammengab. Unter 15 mm Druck siedet die Substanz bei 209—211°.

4-Methyl-pyrazol. v. Pechmann und Burkard stellten dieses Pyrazol durch Destillation der zugehörigen Carbonsäure mit der vierfachen Menge Natronkalk dar. Man erhält jedoch die Base bequem durch Überhitzen der freien Säure. Den

Siedepunkt fanden wir unter 13 mm Druck bei 95°; Literaturangabe: Sdp.₇₅₀ 204—205°.

$d_4^{20} = 1,0183$. — $d_4^{\infty} = 1,015$. — $n_a = 1,48951$, $n_{Hg} = 1,49349$,
 $n_{\beta} = 1,50270$, $n_{\gamma} = 1,51077$ bei 16,7°. — $n_{Hg}^{\infty} = 1,4920$.

	M _a	M _D	M _β —M _a	M _γ —M _a
Ber. für C ₄ H ₆ N ^I N—N=C ₁ (82,07)	23,60	23,70	0,82	1,08
Gef.	23,28	23,44	0,58	0,85
E M	—0,32	—0,35	—0,09	—0,18
E Σ	—0,30	—0,43	—15%	—17%

Methylierung des 4-Methyl-pyrazol-3-carbonsäure-methylesters

6 g Ester und 7,5 g Methyljodid wurden mit einer Lösung von 1 g Natrium in 20 g absolutem Methylalkohol 2 Stunden gekocht. Nach der üblichen Aufarbeitung erhielt man ein Öl, das unter 12 mm Druck zwischen 95° und 139° überging. Nach viermaliger Rektifikation siedeten unter dem gleichen Druck 1,5 g konstant bei 95° und 3,0 g konstant bei 139°.

Die niedrigsiedende Fraktion war der 1,4-Dimethyl-pyrazol-5-carbonsäure-methylester. Der Körper erstarrte rasch und ließ sich aus Petroläther umkristallisieren. Büschelförmig verwachsene Nadeln vom Schmp. 25—26°. Sehr leicht löslich.

0,1065 g Subst.: 16,8 ccm N (19°, 749 mm).

C₇H₁₀O₂N, Ber. N 18,2 Gef. N 18,2.

$d_4^{20,2} = 1,1288$. — $d_4^{\infty} = 1,120$. — $n_a = 1,49094$, $n_{Hg} = 1,49519$,
 $n_{\beta} = 1,50584$ bei 20,2°. — $n_{Hg}^{\infty} = 1,4953$.

	M _a	M _D	M _β —M _a
Ber. für C ₇ H ₁₀ O ₂ N ^I N—N=C ₁ (154,10)	39,20	39,47	0,89
Gef.	39,53	39,82	1,02
E M	+0,33	+0,35	+0,13
E Σ	+0,21	+0,23	+15%

Die hochsiedende Fraktion erstarrte erst nach einigen Tagen. Da das Produkt unscharf schmolz, versetzte man es, kochte das Säuregemisch 8 Stunden mit 3 prozent. methylalkoholischer Salzsäure, entfernte die nicht veresterte Säure durch Sodalösung und destillierte den nunmehr reinen 1,4-Dimethyl-pyrazol-3-carbonsäure-methylester, worauf

er bald fest wurde. Weiße Nadelchen aus Ligroin. Schmelzpunkt 37—38°. Leicht löslich in Wasser und den üblichen organischen Mitteln.

0,0891 g Subst.: 14,2 ccm N (15°, 745 mm).	C ₇ H ₁₀ O ₂ N ₂	Ber. N 18,2	Gef. N 18,2.
$d_4^{20} = 1,1052$. — $n_a = 1,48291$, $n_{D^2} = 1,48690$, $n_\beta = 1,49685$,			
$n_\gamma = 1,50576$ bei 56,0°.			
	M _a	M _D	M _β —M _a
Ber. für C ₇ H ₁₀ O ₂ N ^{II} N—N=C=O (154,10)	89,20	89,47	0,89
Gef.	89,81	40,10	0,98
E M	+0,61	+0,63	+0,09
E Σ	+0,40	+0,41	+10%
			+11%

Die zu den Estern gehörenden Säuren schmelzen beide, wie bereits Rojahn¹⁾ fand, bei 171°. Die in Nadeln krystallisierende 1,4-Dimethyl-pyrazol-3-carbonsäure ist in Wasser leichter, dagegen in Benzol schwerer löslich als das isomere, in Blättchen krystallisierende 5-Derivat.

Durch Erhitzen über ihren Schmelzpunkt lieferten beide Säuren 1,4-Dimethyl-pyrazol, das bei 148° siedet und — im Einklang mit Rojahns Angabe — ein Pikrat vom Schmp. 165° bildet.

3. 4,5-Dimethyl-pyrazol-3-carbonsäure und Umwandlungsprodukte

Methylester. Zu einer Lösung des entsprechenden Dimethyl-pyrazolin-carbonsäureesters²⁾ in der 20fachen Menge reinen Äthers gab man unter sehr guter Kühlung 2 Äq.gew. Brom. Das Pyrazol fiel sofort als sandiger Niederschlag aus, den man zur Entfernung von Bromwasserstoff mit Sodalösung verrieb. Zum Schluß wurde der Körper aus Schwerbenzin umkrystallisiert. Weiße, verfilzte Nadelchen vom Schmp. 140° bis 142°. Im allgemeinen leicht löslich, schwerer in Wasser und Benzin.

0,0817 g Subst.: 18,0 ccm N (18°, 750 mm).	C ₇ H ₁₀ O ₂ N ₂	Ber. N 18,2	Gef. N 18,0
--	--	-------------	-------------

¹⁾ Ber. 59, 610 (1926).

²⁾ Auwers u. Cauer, Ann. Chem. 470, 801 (1929).

Die zugehörige Säure wurde durch Verseifung des Esters mit alkoholischer Kalilauge gewonnen und aus Wasser umkristallisiert. Bräunlichgraues Pulver vom Schmp. 276—277°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser, unlöslich in Benzol.

0,0841 g Subst.: 14,8 ccm N (18°, 750 mm).

$C_6H_6O_2N_2$ Ber. N 20,0 Gef. N 20,0

Durch Überhitzen der Säure erhielt man das 4,5-Dimethyl-pyrazol, das in Siedepunkt (Sdp., 111°) und Schmelzpunkt (58°) mit dem früher¹⁾ auf anderem Wege gewonnenen Präparat übereinstimmt.

Das N-[o-Nitrobenzoyl]-derivat dieses Pyrazols wurde dargestellt, weil man es als Vergleichspräparat für die Verbindung brauchte, die man durch Überhitzen der N-Nitrobenzoyl-dimethyl-pyrazol-carbonsäure zu erhalten hoffte. Man ließ 1½ Molg. o-Nitrobenzoylchlorid auf 1 Molg. des Pyrazols in Ätherischer Lösung einwirken, wobei ein Teil des Reaktionsproduktes gleich ausefiel. Den Rest gewann man nach dem Verjagen des Äthers durch Verreiben des Rückstandes mit Sodalösung.

Weißes Pulver aus verdünntem Alkohol. Schmp. 149° bis 150°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, wenig in Äther.

0,0870 g Subst.: 13,1 ccm N (19°, 750 mm).

$C_{13}H_{11}O_2N_2$ Ber. N 17,1 Gef. N 17,0

1-Acetyl-derivat der Säure. 2g Säure wurden 2 bis 3 Stunden mit 15 g Essigsäureanhydrid gekocht. Beim Erkalten schieden sich seidig glänzende, lange Nadeln aus. Durch wiederholtes Auskochen mit Aceton trennte man die Acetylverbindung von dem darin schwerer löslichen Diketopiperazin, das regelmäßig als Nebenprodukt entstand. Zum Schluß wurde sie aus verdünntem Alkohol umkristallisiert. Schmp. 197° bis 199°. Leicht löslich in Alkohol, mäßig in Benzol, schwer in Wasser.

0,0745 g Subst.: 10,2 ccm N (21°, 745 mm).

$C_8H_{10}O_2N_2$ Ber. N 15,4 Gef. N 15,2

¹⁾ Auwers u. Kohlhaas, Ann. Chem. 487, 48 (1924).

Das 1-Acetyl-derivat des Esters wurde aus diesem mit Acetylchlorid dargestellt. Weiße Nadeln aus Ligroin. Schmp. 82,5—83,5°. Sdp.₁₄ 155—156°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, mäßig in Ligroin.

0,0763 g Subst.: 9,5 ccm N (17°, 751 mm).

C₉H₁₁O₄N₃ Ber. N 14,8 Gef. N 14,2

Das 1-[o-Nitrobenzoyl]-derivat des Esters erhielt man durch Erhitzen äquimolekularer Mengen von Ester und Chlorid auf 160°. Schwach gelbliche Nadelchen aus Alkohol. Schmp. 140,5—141,5°. Leicht löslich in Aceton und Benzol, mäßig in Alkohol, unlöslich in Äther.

0,0814 g Subst.: 10,1 ccm N (17°, 744 mm).

C₁₁H₁₁O₄N₃ Ber. N 13,9 Gef. N 14,0

Bei Versuchen, die freie Säure in ein Nitrobenzoyl-derivat zu verwandeln, entstand ausschließlich ein Diketopiperazin. Auch die indirekte Darstellung über die Acetyl-verbindung gelang nicht, denn wenn man diese in Aceton oder Methyläthylketon mit o-Nitrobenzoylchlorid kochte, trat keine Umsetzung ein; wendete man aber höher siedende Mittel wie Toluol und Xylol an, so wurde wieder das Diketopiperazin gebildet.

1-Carbäthoxy-derivat des Methylesters. Wurde wie die Monomethylverbindungen dargestellt. Sternförmig verwachsene Nadeln aus Ligroin. Schmp. 84,5—86°. Sdp.₁₀ 185°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol.

0,1046 g Subst.: 11,8 ccm N (19°, 748 mm).

C₁₀H₁₄O₄N₂ Ber. N 12,4 Gef. N 12,7

1-Carbäthoxy-derivat der Säure. Nach 3—4 stündigem Kochen mit einem beträchtlichen Überschuß von Chlorameisensäureester hatte sich die Säure restlos gelöst. Beim Erkalten krystallisierte der N-Carbonsäureester aus und war nach einmaligem Umkrystallisieren aus Toluol rein. Farblose Prismen vom Schmp. 148,5—149,5°. Mäßig löslich in Alkohol und Wasser, schwer in Benzol und Toluol.

0,0618 g Subst.: 7,5 ccm N (21°, 741 mm).

C₉H₁₁O₄N₃ Ber. N 13,2 Gef. N 13,4

Aus der Mutterlauge des Rohproduktes wurde ein Körper vom Schmp. 121,5—123° gewonnen, dessen Natur noch nicht aufgeklärt ist.

Als man die Säure 10 Minuten mit 8 prozent. methylalkoholischer Salzsäure kochte, erhielt man den Ester vom Schmp. 84,6—86°. Auch in diesem Falle kam man zur gleichen Verbindung, wenn man das Silbersalz der Säure mit Jodmethyl schüttelte.

Um Kohlendioxyd abzuspalten, erhitzte man 10 g der carboxäthylierten Säure in Anteilen von je 2 g über ihren Schmelzpunkt und destillierte das entstandene Pyrazol sofort ab. Im Kolben blieb ein zähes, schwarzes Harz zurück, das zum größten Teil aus einem Diketopiperazin bestand. Die vereinigten Destillate — Ausbeute: etwa 50% — fraktionierte man. Die erste Fraktion, die zwischen 200° und 230° überging, war ein wasserhelles Öl, das ein von 135—145° schmelzendes Pikrat lieferte. Nach einer Analyse war es ein Gemisch der isomeren N-Äthylderivate.

0,0865 g Pikrat: 11,9 ccm N (20°, 748 mm).

$C_{15}H_{14}O_2N_2$ Ber. N 19,8 Gef. N 20,0

Die nächsten Fraktionen: 230—245° und 245—255° lieferten Analysenwerte, die auf keinen der in Betracht kommenden Körper stimmten. Eine auch nur einigermaßen glatte Überführung des N-Carbonsäureesters der Pyrazolcarbonsäure in das entsprechende Derivat des Pyrazols ist also auf diesem Wege nicht möglich.

4. Versuche zur Oxydation von Acyl-pyrazolinen

Für diese Versuche dienten die 1-Benzoyl-derivate des 4-Methyl-pyrazolin-3-carbonsäure-methylesters und des 3-Methyl-5-phenyl-pyrazolins. Der erste dieser Körper ist bereits beschrieben worden.¹⁾ Zur Darstellung des zweiten erwärmt man 4 g des Pyrazolins mit 7,5 g Benzoylchlorid kurze Zeit auf 100°, kühlte dann stark ab und kristallisierte das in fast quantitativer Ausbeute erhaltene Rohprodukt aus Ligroin (Sdp. 110—120°) um. Sternförmig an-

¹⁾ Ann. Chem. 470, 800 (1929).

geordnete, hellgelbe Nadelchen vom Schmp. 138—138,5°. Leicht löslich in Alkohol und Aceton, mäßig in Ligroin, schwer in Äther.

0,0998 g Subst.: 9,4 ccm N (20°, 744 mm).

$C_{17}H_{16}ON_3$ Ber. N 10,6 Gef. N 10,5

Die im folgenden aufgeführten Oxydationsversuche wurden, wenn nichts anderes bemerkt ist, mit beiden Benzoyl-pyrazolinen angestellt.

a) Zu dem in Eisessig gelösten Pyrazolin ließ man unter Kühlung langsam eine konz. wäßrige Lösung von Natriumnitrit tropfen. Nach mehrtagigem Stehen wurden die Ausgangssubstanzen unverändert zurück erhalten.

b) In die auf 0° abgekühlte Lösung des Pyrazolins in Eisessig leitete man nitrose Gase — aus Arsentrioxyd und Salpetersäure — ein. Die grünen Flüssigkeiten wurden selbst bei wochenlangem Stehen nicht entfärbt.

c) Unter starker Kühlung versetzte man die Pyrazoline mit konz. Salpetersäure, verdünnte nach einiger Zeit mit Wasser und zog mit Äther aus. Nach dem Verdunsten hinterblieben harzige Schmieren, aus denen keine einheitliche Substanz isoliert werden konnte.

d) Man versetzte Lösungen der Pyrazoline in Eisessig mit Jod und Natriumacetat. Ein Verbrauch von Jod wurde nicht beobachtet.

e) In Eisessig oder Chloroform wurden die Pyrazoline auch bei erhöhter Temperatur von Brom nicht angegriffen.

Löste man den Benzoyl-methyl-pyrazolin-carbonsäureester in elementarem trocknem Brom auf und saugte nach einiger Zeit das unverbrauchte Brom im Vakuum ab, so hinterließ ein Gemisch von Benzoesäure und 4-Methyl-pyrazol-3-carbonsäure-methylester, der am Schmelz- und Mischschmelzpunkt erkannt wurde.

f) 1 g der Pyrazolinderivate wurde mit 0,5 g reinem Kupferpulver, oder mit 0,1 g Platinmohr, oder mit 0,1 g Palladiummohr mehrere Stunden unter verminderter Druck im Sieden erhalten, wobei man Kohlendioxyd durch den Apparat leitete. Die Schmelzpunkte waren danach regelmäßig um 3

bis 4 Grade erniedrigt, doch trat dies auch ein, wenn die Substanzen ohne Katalysator erhitzt wurden. Von einer Dehydrierung war nichts zu merken.

5. Derivate des Aceton-oxalsäureäthylesters

Der Ester wurde aus seinem, nach Knorr¹⁾ dargestellten Natriumsalz durch verdünnte Schwefelsäure in Freiheit gesetzt und im Vakuum rektifiziert.

Zur Kondensation mit Säurehydraziden ließ man die konzentrierte wäßrig-alkoholische Lösung der Komponenten 2—3 Tage bei etwa 40° stehen. Meist krystallisierten dabei die Reaktionsprodukte aus; zur Isolierung wasserlöslicher Verbindungen ließ man die Lösungen im Vakuum über Schwefelsäure eindunsten.

Carbäthoxy-hydrazon. Weißes Pulver aus Ligroin. Schmp. 94,5—95,5°. Im allgemeinen leicht löslich, schwer in Benzol.

0,1438 g Subst.: 0,2595 g CO₂, 0,0868 g H₂O. — 0,1085 g Subst.: 0,1968 g CO₂, 0,0864 g H₂O.

C ₁₀ H ₁₆ O ₄ N ₂	Ber. C 49,2	H 6,6
	Gef. „ 49,4, 49,8	„ 6,8, 6,8

Acetyl-hydrazon. Lange, weiße Nadeln aus Ligroin. Schmp. 93°. Leicht löslich.

0,0997 g Subst.: 0,1848 g CO₂, 0,0595 g H₂O. — 0,1028 g Subst.: 11,9 ccm N (16°, 747 mm).

C ₉ H ₁₄ O ₄ N ₂	Ber. C 50,4	H 6,6	N 18,1
	Gef. „ 50,4	„ 6,7	„ 18,2

Benzoyl-hydrazon. Glänzende, weiße Blättchen aus Benzin (Sdp. 110—120°). Schmp. 163—164°. Leicht löslich in Alkohol und Aceton, schwer in Äther.

0,0977 g Subst.: 0,2170 g CO₂, 0,0526 g H₂O.

C ₁₄ H ₁₆ O ₄ N ₂	Ber. C 60,8	H 5,8
	Gef. „ 60,6	„ 6,0

o-Nitrobenzoyl-hydrazon. Glänzende, weiße Nadelchen aus Toluol. Schmp. 198,5—199,5°. Im allgemeinen schwerer löslich als das Benzoylderivat.

¹⁾ Ber. 20, 2189 (1887).

0,1187 g Subst.: 0,2186 g CO₂, 0,0300 g H₂O.

C₁₄H₁₆O₃N₂ Ber. C 52,8 H 4,7

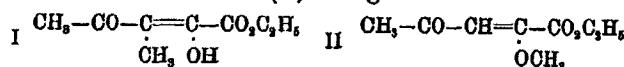
Gef. „ 52,4 „ 4,9

Die beiden letzten Körper blieben bei vierstündigem Kochen mit Eisessig unverändert. Ebensowenig konnte eines der Hydrazone durch Kochen mit Alkohol und einigen Tropfen konz. Schwefelsäure in ein Pyrazol verwandelt werden.

Als man das Nitrobenzoyl-hydrazon 1 Stunde mit alkoholischer Kalilauge (2 Molg. KOH) stehen ließ, erhielt man nach dem Neutralisieren ein Gemisch von o-Nitrobenzoësäure und 5-Methyl-3-pyrazol-carbonsäure, die durch Aceton leicht getrennt werden konnten.

Methylierung des Aceton-oxalesters. Nach den Angaben von Kötz und Lemien¹⁾ wurde der Ester einmal mit Jodmethyl und ein zweites Mal mit Dimethyleulfat methyliert. In beiden Fällen gewann man nach der Anfarbeitung wider Erwarten das Ausgangsmaterial zum allergrößten Teil zurück; die Ausbeute an Methylierungsprodukt betrug nur etwa 10% der Theorie. In der Arbeit der genannten Autoren findet sich keine Angabe über die Ausbeute. Unter 11 mm Druck siedete die Substanz bei 121—123°; Literaturausgabe: Siedepunkt 221°.

Die nähere Untersuchung des Körpers ergab rasch, daß in ihm nicht die Verbindung I, sondern ein O-Methyläther des Aceton-oxalesters (II) vorlag.



Erstens ging dies aus den spektrochemischen Konstanten des Körpers hervor, worüber an anderer Stelle berichtet werden soll.

Zweitens gab der Ester mit Eisenchlorid nicht sofort die Enolreaktion, sondern erst nach 1—2 Minuten, d. h. nachdem eine Spaltung des Äthers begonnen hatte.

Drittens lieferte die Verbindung in konz. wäßrig-alkoholischer Lösung mit der berechneten Menge o-Nitrobenzoylhydrazin im Laufe von 24 Stunden in reichlicher Menge das gleiche Hydrazon, das man aus dem Aceton-oxalester ge-

¹⁾ Dies. Journ. (2) 90, 886 (1914).

wonnen hatte. Auch als der Versuch mit o-Nitrobenzoyl-hydrazin in schwach essigsaurer Lösung wiederholt wurde, war der Erfolg der gleiche. In einem Vorversuch war festgestellt worden, daß der Äther von so verdünnter Essigsäure nicht merklich angegriffen wird.

Nachdem man die Natur des Methylierungsproduktes erkannt hatte, war die schlechte Ausbeute verständlich, denn das Rohprodukt war nach Vorschrift in verdünnte Schwefelsäure eingetragen worden, die ein O-Derivat nicht verändert haben würde, einen O-Äther aber sehr rasch zum Ausgangsmaterial verseifte. Auch die Beobachtung von Kötz und Lemien, daß der Körper sich nicht weiter methylieren läßt, findet nunmehr ihre Erklärung.

6. Carboxylfreie Pyrazole

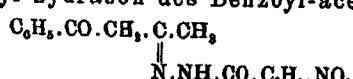
(Bearbeitet von E. Wolter)

1-[o-Nitrobenzoyl]-3,4,5-trimethyl-pyrazol. Äquimolekulare Mengen von Methyl-acetylacetone und o-Nitrobenzoyl-hydrazin ließ man in möglichst konz. alkoholischer Lösung etwa $\frac{1}{2}$ Stunde bei 30—40° stehen, ließ dann erkalten und krystallisierte das ausgeschiedene Produkt aus Alkohol um. Derbe Krystalle vom Schmp. 128—129°. Leicht löslich in Äther, Aceton, Eisessig und Benzol, schwer in Alkohol und Benzin.

0,1183 g Subst.: 0,2822 g CO₂, 0,0560 g H₂O.

C ₁₈ H ₁₈ O ₄ N ₂	Ber. C 60,2	H 5,1
Gef. „ 60,4	„ 5,3	

o-Nitrobenzoyl-hydrazone des Benzoyl-acetons,



Wurde wie die eben beschriebene Substanz dargestellt. Nach dem Erkalten fiel das Hydrazone quantitativ aus. Schwach gelbliche Nadelchen aus Alkohol. Schmp. 162°. Leicht löslich in Aceton, Eisessig und Benzol, schwer in Alkohol und Benzin.

0,1108 g Subst.: 0,2546 g CO₂, 0,0488 g H₂O.

C ₁₇ H ₁₈ O ₄ N ₂	Ber. C 62,7	H 4,7
Gef. „ 62,7	„ 4,9	

1-[o-Nitrobenzoyl]-3-methyl-5-phenyl-pyrazol.
 Um das Hydrazon durch Entziehung von Wasser in ein Pyrazol zu verwandeln, kochte man eine Probe $\frac{1}{3}$ Stunde mit Eisessig, dem etwas Essigsäureanhydrid zugesetzt war; eine zweite kochte man einige Stunden mit Ameisensäure; eine dritte ließ man mehrere Tage mit etwa der 10fachen Menge Phosphoroxychlorid stehen. Die Rohausbeute an dem durch Wasser oder Eis abgeschiedenen Pyrazol betrug im ersten Fall 35 % der Theorie, im zweiten 55 % der Theorie und im dritten 65 % der Theorie. Beim ersten und dritten Versuch gewann man den Körper fast schmelzpunktsrein; das mit Ameisensäure dargestellte Präparat war dagegen wenig sauber. Aus Alkohol krystallisiert die Substanz in feinen Nadelchen, die bei 157–157,5° schmelzen. Leicht löslich in Aceton, Eisessig und Benzol, schwer in Alkohol und Benzin.

0,1076 g Subst.: 0,2620 g CO₂, 0,0420 g H₂O.

C ₁₇ H ₁₈ O ₂ N ₂	Ber. C 66,4	H 4,3
Gef. „ 66,4	„ 4,4	

Nach längerem Kochen in Nitrobenzol wurde die Substanz unverändert zurückgewonnen.

2-[o-Nitrobenzoyl]-3-phenyl-5-methyl-pyrazol. Zu einer Lösung von 3,5-Methyl-phenyl-pyrazol in eiskaltem Pyridin gab man die berechnete Menge o-Nitrobenzoylchlorid und arbeitete dann in der üblichen Weise auf. Derbe Krystalle aus Alkohol, die sich am Licht rötlich färbten. Schmp. 107° bis 108°. Hat ähnliche Löslichkeitsverhältnisse wie das Isomere.

0,1450 g Subst.: 0,3528 g CO₂, 0,0590 g H₂O.

C ₁₇ H ₁₈ O ₂ N ₂	Ber. C 66,4	H 4,3
Gef. „ 66,4	„ 4,6	

Man erhitzte die Verbindung vom Schmp. 157° 10 Minuten unter verminderter Druck unter Rückfluß zum Sieden und destillierte dann. Das Produkt ging unter 12 mm Druck zwischen 220° und 240° über und erstarrte zu einer hellgelben Masse, die bei 105–107° schmolz und mit dem direkt dargestellten 2-[o-Nitrobenzoyl]-derivat keine Depression gab.

II. Versuche zur Konstitutionsbestimmung acylierter Pyrazole mit Hilfe physikalisch- chemischer Methoden

Von K. v. Auwers und E. Cauer

(Eingegangen am 8. Februar 1930)

Da, wie in der voranstehenden Arbeit gezeigt wurde, unsere Bemühungen, die Struktur acylierter Pyrazole auf chemischem Weg eindeutig zu bestimmen, nur in vereinzelten Fällen erfolgreich gewesen waren, war es selbstverständlich, daß man auch die Hilfsmittel der physikalischen Chemie zur Lösung des Problems heranzog. Über die hierbei gemachten Erfahrungen soll im folgenden berichtet werden.

I. Spektrochemische Versuche

Über Pyrazolderivate aller Art liegt bereits ein umfangreiches spektrochemisches Material vor¹⁾, das gewisse Beziehungen zwischen der Konstitution dieser Substanzen und ihren spez. Exaltationen hat erkennen lassen. Indessen traten diese Gesetzmäßigkeiten nur innerhalb bestimmter Gruppen substituierter Pyrazole so deutlich hervor, daß sie als eine sichere Grundlage für Strukturbestimmungen angesehen werden durften. Insbesondere mußte damals die Frage nach dem Bau der verschiedenen Acylderivate, die optisch untersucht worden waren, fast in allen Fällen noch offen gelassen werden.

Es war zu prüfen, ob man durch Vermehrung des Materials und Vergleich der Konstanten acylierter Pyrazole mit denen von alkylierten und arylierten Pyrazolen bekannter Struktur einen Schritt weiterkommen würde. Aus diesem Grunde wurde zunächst das Beobachtungsmaterial systematisch ergänzt, wozu auch eine Reihe neuer Verbindungen dargestellt werden mußte. Das wesentliche Ergebnis der älteren und neueren Versuche ist in Tabelle I enthalten, in der man die

¹⁾ Auwers und Ernst, Ph. Ch. 122, 218 (1926).

Journal f. prakt. Chemie [2] Bd. 126.

$E\Sigma$ -Werte der zu vergleichenden N-Alkyl- und Acylderivate verschieden substituierter Pyrazole übersichtlich zusammengestellt findet. Die Alkylderivate sind mit einer — durch die Schmelzpunktsverhältnisse bedingten — Ausnahme Methylverbindungen. Die Acylkörper sind Acetyl- oder Carboxäthylderivate.

Viele Substanzen konnten nur bei verhältnismäßig hohen Temperaturen im Schmelzfluß untersucht werden. Die betreffenden Werte sind durch kursiven Druck gekennzeichnet. Um einen Vergleich der bei verschiedenen Temperaturen erhaltenen Zahlenreihen zu ermöglichen, sind unter $E\Sigma_D^e$ die in bekannter Weise auf 20° reduzierten Werte von $E\Sigma_D^t$ verzeichnet. Für die Dispersion ist diese Reduktion nicht erforderlich, da die Werte für $E\Sigma_{D\text{isp}}$ von der Temperatur kaum abhängig sind.

Abweichend von dem Brauch, die Bezeichnung im Pyrazolkern stets beim Stickstoff der — substituierten oder nicht-substituierten — Iminogruppe beginnen zu lassen, werden in den Formeln der folgenden Tabelle die beiden Stickstoffatome stets im Sinne des Schemas



als 1- und 2-Stickstoff angesehen. Die Bezeichnung „1-CH₃“ bedeutet also, daß das Methyl an dem in der Formel „unten“ befindlichen N haftet.

Die ersten fünf Stammkörper der Tabelle sind symmetrisch gebaute Pyrazole, bei denen Substitution an dem einen oder dem anderen Stickstoffatom zu identischen Verbindungen führt. An diesen Körpern konnte daher am leichtesten geprüft werden, ob Ersatz eines am Stickstoff haftenden Alkyls durch einen Säurerest regelmäßig eine gleichartige Änderung der optischen Konstanten, insbesondere der spez. Exaltationen, zur Folge hat.

Wie ein Blick auf die Tabelle lehrt, ist dies nicht der Fall. Bei den methylierten Pyrazolen haben allerdings die N-Acylderivate stärkere Exaltationen als die entsprechenden Alkylverbindungen, aber schon bei den phenylierten Pyrazolen fallen die Unterschiede in die Fehlergrenze und verschwinden bei dem Dicarbonsäureester des Pyrazols vollständig.

Tabelle 1

Σ	Stammkörper	Substi-tuent	t°	E Σ_a	E Σ_D	E ($\Sigma_B - \Sigma_o$) in %	E ($\Sigma_g - \Sigma_a$) in %	E Σ_B^o
1		CH ₃	18,0	-0,37	-0,41	-14	-14	-0,4
		COCH ₃	18,7	-0,09	-0,09	+ 6	+ 5	-0,1
		CO ₂ C ₂ H ₅	17,7	+0,02	+0,05	+ 2	\pm 0	+0,05
2		CH ₃	51,8	-0,22	-0,20	- 9	-11	-0,8
		COCH ₃	17,8	+0,11	+0,12	+ 8	+ 9	+0,1
		CO ₂ C ₂ H ₅	12,4	+0,26	+0,26	+ 8	-	+0,25 ¹⁾
3		C ₆ H ₅	99,7	+1,13	+1,19	+34	+37	+0,9
		COCH ₃	99,9	+1,34	+1,44	+49	-	+1,15
		CO ₂ C ₂ H ₅	99,9	+1,25	+1,31	+39	-	+1,0
4		CH ₃	100,8	+1,52	+1,61	+47	-	+1,8 ²⁾
		COCH ₃	99,5	+1,59	+1,77	+58	-	+1,45
5		CH ₃	99,8	+0,87	+0,89	+16	-	+0,6 ³⁾
		COCH ₃	100,1	+0,86	+0,89	+22	-	+0,6
6		1-CH ₃	17,1	-0,40	-0,45	-15	-15	-0,45 ⁴⁾
		2-CH ₃	16,8	-0,68	-0,78	-15	-16	-0,75 ⁴⁾
		COCH ₃	17,3	+0,19	+0,19	+ 9	+ 6	+0,2 ¹⁾
		CO ₂ C ₂ H ₅	12,9	+0,42	+0,42	+ 8	-	+0,4 ¹⁾
7		1-CH ₃	17,8	+0,28	+0,24	+11	-	+0,25 ⁵⁾
		2-CH ₃	17,7	+0,28	+0,24	+18	-	+0,25 ⁵⁾
		CO ₂ C ₂ H ₅	21,9	+0,28	+0,28	+ 5	+ 2	+0,3
8		1-CH ₃	17,8	-0,27	-0,30	-12	-18	-0,8 ⁶⁾
		2-CH ₃	99,2	-0,07	-0,08	-12	-	-0,4 ⁶⁾
		COCH ₃	15,9	+0,07	+0,07	+ 5	+ 4	+0,05 ¹⁾

¹⁾ Ph. Ch. 122, 220 (1926).²⁾ a. a. O. S. 228.³⁾ Mittelwerte.⁴⁾ a. a. O. S. 218.⁵⁾ Vgl. die nachstehende Mitteilung III.⁶⁾ Dies. Journ. [2] 110, 183 (1925).

Tabelle I (Fortsetzung)

N	Stammkörper	Substituent	t°	E Σ _a	E Σ _D	E (Σ _β - Σ _a) in %	E (Σ _γ - Σ _a) in %	E Σ _{D°}
9		1-CH ₃	15,1	-0,46	-0,48	-14	-18	-0,5 ¹⁾
		2-CH ₃	14,8	-0,55	-0,57	-15	-16	-0,55 ¹⁾
		COCH ₃	16,7	+0,12	+0,12	+10	+11	+0,1 ²⁾
10		1-CH ₃	100,7	+1,24	+1,30	+36	—	+1,0 ³⁾
		2-CH ₃	15,4	+0,26	+0,28	+17	+19	+0,8 ³⁾
		COCH ₃	100,3	+1,54	+1,63	+55	—	+1,35
		CO ₂ C ₆ H ₅	18,1	+0,88	+0,98	+42	+48	+1,0
11		1-CH ₃	15,8	+0,89	+0,96	+85	+87	+0,95 ³⁾
		2-CH ₃	15,5	+0,80	+0,88	+23	+26	+0,85 ³⁾
		COCH ₃	58,0	+1,89	+1,41	+49	—	+1,8
		CO ₂ C ₆ H ₅	100,3	+1,33	+1,40	+43	—	+1,1 ³⁾
12		1-CH ₃	100,2	+0,53	+0,58	+29	+32	+0,8 ³⁾
		2-CH ₃	100,1	+0,19	+0,20	+19	—	-0,1 ³⁾
		1-COCH ₃	99,9	+1,11	+1,17	+43	—	+0,9 ³⁾
		2-COCH ₃	99,9	+0,95	+0,99	+32	—	+0,7 ³⁾
13		1-CH ₃	99,8	+0,40	+0,42	+7	—	+0,15 ⁴⁾
		2-CH ₃	12,85	+0,42	+0,44	+15	+18	+0,45 ³⁾
		COCH ₃	99,6	+0,70	+0,72	+19	+17	+0,45
		CO ₂ C ₆ H ₅	101,2	+0,62	+0,66	+18	—	+0,85
14		1-CH ₃	56,0	+0,40	+0,41	+10	+11	+0,8 ³⁾
		2-CH ₃	20,2	+0,21	+0,23	+15	—	+0,25 ³⁾
		CO ₂ C ₆ H ₅	100,2	+0,66	+0,68	+19	+17	+0,4
15		1-CH ₃	20,2	+0,23	+0,24	+11	—	+0,25 ¹⁾
		2-CH ₃	20,2	+0,23	+0,24	+18	—	+0,25 ¹⁾
		CO ₂ C ₆ H ₅	99,3	+0,61	+0,53	+18	—	+0,25

¹⁾ Dies. Journ. [2] 116, 79 (1927).²⁾ Mittelwerte.³⁾ Ph. Ch. 122, 221 f. (1928).⁴⁾ a. a. O., S. 219.⁵⁾ a. a. O., S. 219 und neue Bestimmungen. — Mittelwerte.⁶⁾ Vgl. die voranstehende Mitteilung I.⁷⁾ Vgl. die nachstehende Mitteilung III.

Sieht man die Tabelle weiter durch, so findet man, daß in zahlreichen Fällen bei 1- und 2-Methyl-pyrazolen die E. Σ -Werte sich nur sehr wenig voneinander unterscheiden oder ganz zusammenfallen. Für eine Entscheidung, ob die Acylderivate dieser Pyrazole zur Reihe der 1- oder 2-Alkylverbindungen gehören, bieten daher jene Zahlen keine Handhabe. Nur ausnahmsweise liegen die Verhältnisse etwas günstiger. So sprechen z. B. die unter Nr. 6 verzeichneten spez. Exaltationen von Derivaten des 3(5)-Methyl-pyrazols dafür, daß dessen Acylverbindungen zur 1-Reihe gehören, doch kann dieser Schluß keineswegs als sicher bezeichnet werden.

Nur bei den Phenyl-pyrazolen steht es besser. Schon früher wurde festgestellt, daß diejenigen Verbindungen, die in ihren Molekülen die Atomgruppe $-\text{N}=\text{C.C}_6\text{H}_5$ enthalten, höhere Exaltationen aufweisen als die Isomeren mit der Gruppe $-\text{N}-\text{C.C}_6\text{H}_5$. Diese Regel gilt nach den bisherigen Beob-

R
achtungen durchgehend; sie kann daher bei den Acylderivaten, die unter Nr. 10—12 verzeichnet sind, zu deren Strukturbestimmung unbedenklich verwendet werden.

Im ganzen sieht man aber, daß die Spektrochemie zur Lösung der hier behandelten Fragen bis jetzt nur wenig beitragen kann, wenigstens in den Fällen, in denen eine Acylverbindung nur in einer Form bekannt ist. Möglicherweise wird sich dies in günstigem Sinne ändern, wenn erst von einer größeren Zahl acylierter Pyrazole beide Strukturisomere vorliegen. Da die jüngsten Beobachtungen einige Aussicht hierauf eröffnen (s. die voranstehende Arbeit), sollen weitere Versuche in dieser Richtung angestellt werden.

II. Siedepunktsregelmäßigkeiten

Gesetzmäßige Beziehungen zwischen Siedepunkt und Konstitution organischer Verbindungen sind bei zahlreichen Körpergruppen aufgefunden worden. Es erschien daher nicht unwahrscheinlich, daß solche auch bei den Acyl-pyrazolen bestehen. Allerdings durfte man nicht erwarten, aus dem Siedepunkt eines solchen Körpers ohne weiteres etwas über seine Struktur entnehmen zu können, sondern man war wieder auf den Weg des Vergleichens verwiesen.

Nach dem augenblicklichen Stande unserer Kenntnisse hängt die Möglichkeit, aus dem Siedepunkt eines N-Acyl-pyrazols zu erkennen, ob es nach dem allgemeinen Schema



gebaut ist, von drei Voraussetzungen ab. Erstens müssen die Siedepunkte entsprechender, ihrer Struktur nach eindeutig bestimmter N-Alkylpyrazole bekannt sein. Zweitens müssen die Siedepunkte der strukturisomeren Formen dieser Alkyl-pyrazole genügend verschieden voneinander sein. Drittens muß man wenigstens ungefähr wissen, wie sich der Siedepunkt ändert, wenn in einer derartigen Verbindung ein bestimmtes Alkyl durch ein bestimmtes Acyl ersetzt wird.

Eine Antwort auf die letzte Frage sucht die nachstehende Tabelle II zu geben. In ihr sind N-Methyl-, N-Acetyl- und N-Carboxäthyl-derivate von cyclischen Basen verschiedener Art unter Angabe ihrer Siedepunkte zusammengestellt. Daß die jeweils eine Dreiergruppe bildenden Substanzen tatsächlich entsprechend gebaut sind, ergibt sich entweder unmittelbar aus der Formel der Stammsubstanz oder wurde durch besondere Versuche festgestellt. Die Daten sind zum Teil der Literatur entnommen, zum Teil wurden sie nachgeprüft oder, wo es sich um noch unbekannte Verbindungen handelte, erstmalig bestimmt.

Man sieht, daß zwischen den Siedepunkten der Methyl-derivate und denen der entsprechenden Acylverbindungen kein konstanter Unterschied besteht, sondern daß das Verhältnis sehr wechselt. Dies ist auch nicht anders zu erwarten, denn wenn beispielsweise Acetyl in einer Substanz von verhältnismäßig kleinem Molekulargewicht Methyl ersetzt, so wird der hierdurch bedingte Zuwachs an Masse den Siedepunkt stärker beeinflussen, als wenn der gleiche Vorgang in einem Molekül von hohem Gewicht stattfindet. Sehr gut kann man dies bei den Pyrazolen (5—10) verfolgen, wo der bei der Stammsubstanz recht beträchtliche Unterschied in den Siedepunkten von Methyl- und Acetyl-derivat beim Diphenyl-pyrazol (9) auf wenige Grade zusammenschrumpft.

Konstitution der acylierten Pyrazole

183

Tabelle II

1.		112° 181°—182° (kor.)	·CO.CH ₃	·CO ₂ C ₆ H ₅	180°	180°	180°	107°	·CO.CH ₃	226°	·CO ₂ C ₆ H ₅	211°	
3.		129—130° (15°)	·CO.CH ₃	164° (13°)	164° (13°)	164° (13°)	147—148° (15°)	·CO.CH ₃	151° (11°)	·CO.CH ₃	151° (11°)	·CO.CH ₃	
5.		127°	·CO.CH ₃	155—156°	·CO ₂ C ₆ H ₅	213°	CH ₃		148°	·CO.CH ₃	177°	·CO ₂ C ₆ H ₅	227°
7.		167°	·CO.CH ₃	186°	·CO ₂ C ₆ H ₅	219°	CH ₃		151° (10°)	·CO.CH ₃	160° (10°)	·CO ₂ C ₆ H ₅	192° (9°)
9.		221° (10°)	·CO.CH ₃	226° (10°)	·CO ₂ C ₆ H ₅	242° (10°)	CH ₃ O.C.		164° (12°)	·CO.CH ₃	180° (12°)	·CO ₂ C ₆ H ₅	192°
11.		109—110° (11°)	·CO.CH ₃	180° (15°)	·CO ₂ C ₆ H ₅	170° (13°)	CH ₃		231° (17°)	·CO.CH ₃	260°	·CO ₂ C ₆ H ₅	124° (10°)
12.		109° (11°)	·CO.CH ₃	180° (15°)	·CO ₂ C ₆ H ₅	170° (13°)	CH ₃		109° (17°)	·CO.CH ₃	124° (10°)	·CO ₂ C ₆ H ₅	156° (17°)

1. 2. 3. 4. 5. 6. 7. 8. 9. 10. 11. 12. 13. 14. 15. 16. 17. 18. 19. 20. 21. 22. 23. 24. 25. 26. 27. 28. 29. 30. 31. 32. 33. 34. 35. 36. 37. 38. 39. 40. 41. 42. 43. 44. 45. 46. 47. 48. 49. 50. 51. 52. 53. 54. 55. 56. 57. 58. 59. 60. 61. 62. 63. 64. 65. 66. 67. 68. 69. 70. 71. 72. 73. 74. 75. 76. 77. 78. 79. 80. 81. 82. 83. 84. 85. 86. 87. 88. 89. 90. 91. 92. 93. 94. 95. 96. 97. 98. 99. 100. 101. 102. 103. 104. 105. 106. 107. 108. 109. 110. 111. 112. 113. 114. 115. 116. 117. 118. 119. 120. 121. 122. 123. 124. 125. 126. 127. 128. 129. 130. 131. 132. 133. 134. 135. 136. 137. 138. 139. 140. 141. 142. 143. 144. 145. 146. 147. 148. 149. 150. 151. 152. 153. 154. 155. 156. 157. 158. 159. 160. 161. 162. 163. 164. 165. 166. 167. 168. 169. 170. 171. 172. 173. 174. 175. 176. 177. 178. 179. 180. 181. 182. 183. 184. 185. 186. 187. 188. 189. 190. 191. 192. 193. 194. 195. 196. 197. 198. 199. 200. 201. 202. 203. 204. 205. 206. 207. 208. 209. 210. 211. 212. 213. 214. 215. 216. 217. 218. 219. 220. 221. 222. 223. 224. 225. 226. 227. 228. 229. 230. 231. 232. 233. 234. 235. 236. 237. 238. 239. 240. 241. 242. 243. 244. 245. 246. 247. 248. 249. 250. 251. 252. 253. 254. 255. 256. 257. 258. 259. 260. 261. 262. 263. 264. 265. 266. 267. 268. 269. 270. 271. 272. 273. 274. 275. 276. 277. 278. 279. 280. 281. 282. 283. 284. 285. 286. 287. 288. 289. 290. 291. 292. 293. 294. 295. 296. 297. 298. 299. 300. 301. 302. 303. 304. 305. 306. 307. 308. 309. 310. 311. 312. 313. 314. 315. 316. 317. 318. 319. 320. 321. 322. 323. 324. 325. 326. 327. 328. 329. 330. 331. 332. 333. 334. 335. 336. 337. 338. 339. 340. 341. 342. 343. 344. 345. 346. 347. 348. 349. 350. 351. 352. 353. 354. 355. 356. 357. 358. 359. 360. 361. 362. 363. 364. 365. 366. 367. 368. 369. 370. 371. 372. 373. 374. 375. 376. 377. 378. 379. 380. 381. 382. 383. 384. 385. 386. 387. 388. 389. 390. 391. 392. 393. 394. 395. 396. 397. 398. 399. 400. 401. 402. 403. 404. 405. 406. 407. 408. 409. 410. 411. 412. 413. 414. 415. 416. 417. 418. 419. 420. 421. 422. 423. 424. 425. 426. 427. 428. 429. 430. 431. 432. 433. 434. 435. 436. 437. 438. 439. 440. 441. 442. 443. 444. 445. 446. 447. 448. 449. 450. 451. 452. 453. 454. 455. 456. 457. 458. 459. 460. 461. 462. 463. 464. 465. 466. 467. 468. 469. 470. 471. 472. 473. 474. 475. 476. 477. 478. 479. 480. 481. 482. 483. 484. 485. 486. 487. 488. 489. 490. 491. 492. 493. 494. 495. 496. 497. 498. 499. 500. 501. 502. 503. 504. 505. 506. 507. 508. 509. 510. 511. 512. 513. 514. 515. 516. 517. 518. 519. 520. 521. 522. 523. 524. 525. 526. 527. 528. 529. 530. 531. 532. 533. 534. 535. 536. 537. 538. 539. 540. 541. 542. 543. 544. 545. 546. 547. 548. 549. 550. 551. 552. 553. 554. 555. 556. 557. 558. 559. 559. 560. 561. 562. 563. 564. 565. 566. 567. 568. 569. 570. 571. 572. 573. 574. 575. 576. 577. 578. 579. 580. 581. 582. 583. 584. 585. 586. 587. 588. 589. 590. 591. 592. 593. 594. 595. 596. 597. 598. 599. 600. 601. 602. 603. 604. 605. 606. 607. 608. 609. 610. 611. 612. 613. 614. 615. 616. 617. 618. 619. 620. 621. 622. 623. 624. 625. 626. 627. 628. 629. 630. 631. 632. 633. 634. 635. 636. 637. 638. 639. 640. 641. 642. 643. 644. 645. 646. 647. 648. 649. 650. 651. 652. 653. 654. 655. 656. 657. 658. 659. 660. 661. 662. 663. 664. 665. 666. 667. 668. 669. 670. 671. 672. 673. 674. 675. 676. 677. 678. 679. 680. 681. 682. 683. 684. 685. 686. 687. 688. 689. 690. 691. 692. 693. 694. 695. 696. 697. 698. 699. 700. 701. 702. 703. 704. 705. 706. 707. 708. 709. 710. 711. 712. 713. 714. 715. 716. 717. 718. 719. 720. 721. 722. 723. 724. 725. 726. 727. 728. 729. 730. 731. 732. 733. 734. 735. 736. 737. 738. 739. 740. 741. 742. 743. 744. 745. 746. 747. 748. 749. 750. 751. 752. 753. 754. 755. 756. 757. 758. 759. 759. 760. 761. 762. 763. 764. 765. 766. 767. 768. 769. 770. 771. 772. 773. 774. 775. 776. 777. 778. 779. 779. 780. 781. 782. 783. 784. 785. 786. 787. 788. 789. 789. 790. 791. 792. 793. 794. 795. 796. 797. 798. 799. 799. 800. 801. 802. 803. 804. 805. 806. 807. 808. 809. 809. 810. 811. 812. 813. 814. 815. 816. 817. 818. 819. 819. 820. 821. 822. 823. 824. 825. 826. 827. 828. 829. 829. 830. 831. 832. 833. 834. 835. 836. 837. 838. 839. 839. 840. 841. 842. 843. 844. 845. 846. 847. 848. 849. 849. 850. 851. 852. 853. 854. 855. 856. 857. 858. 859. 859. 860. 861. 862. 863. 864. 865. 866. 867. 868. 869. 869. 870. 871. 872. 873. 874. 875. 876. 877. 878. 879. 879. 880. 881. 882. 883. 884. 885. 886. 887. 888. 889. 889. 890. 891. 892. 893. 894. 895. 896. 897. 898. 899. 899. 900. 901. 902. 903. 904. 905. 906. 907. 908. 909. 909. 910. 911. 912. 913. 914. 915. 916. 917. 918. 919. 919. 920. 921. 922. 923. 924. 925. 926. 927. 928. 929. 929. 930. 931. 932. 933. 934. 935. 936. 937. 938. 939. 939. 940. 941. 942. 943. 944. 945. 946. 947. 948. 949. 949. 950. 951. 952. 953. 954. 955. 956. 957. 958. 959. 959. 960. 961. 962. 963. 964. 965. 966. 967. 968. 969. 969. 970. 971. 972. 973. 974. 975. 976. 977. 978. 979. 979. 980. 981. 982. 983. 984. 985. 986. 987. 988. 989. 989. 990. 991. 992. 993. 994. 995. 996. 997. 998. 999. 999. 1000. 1001. 1002. 1003. 1004. 1005. 1006. 1007. 1008. 1009. 1009. 1010. 1011. 1012. 1013. 1014. 1015. 1016. 1017. 1018. 1019. 1019. 1020. 1021. 1022. 1023. 1024. 1025. 1026. 1027. 1028. 1029. 1029. 1030. 1031. 1032. 1033. 1034. 1035. 1036. 1037. 1038. 1039. 1039. 1040. 1041. 1042. 1043. 1044. 1045. 1046. 1047. 1048. 1049. 1049. 1050. 1051. 1052. 1053. 1054. 1055. 1056. 1057. 1058. 1059. 1059. 1060. 1061. 1062. 1063. 1064. 1065. 1066. 1067. 1068. 1069. 1069. 1070. 1071. 1072. 1073. 1074. 1075. 1076. 1077. 1078. 1079. 1079. 1080. 1081. 1082. 1083. 1084. 1085. 1086. 1087. 1088. 1089. 1089. 1090. 1091. 1092. 1093. 1094. 1095. 1096. 1097. 1098. 1099. 1099. 1100. 1101. 1102. 1103. 1104. 1105. 1106. 1107. 1108. 1109. 1109. 1110. 1111. 1112. 1113. 1114. 1115. 1116. 1117. 1118. 1119. 1119. 1120. 1121. 1122. 1123. 1124. 1125. 1126. 1127. 1128. 1129. 1129. 1130. 1131. 1132. 1133. 1134. 1135. 1136. 1137. 1138. 1139. 1139. 1140. 1141. 1142. 1143. 1144. 1145. 1146. 1147. 1148. 1149. 1149. 1150. 1151. 1152. 1153. 1154. 1155. 1156. 1157. 1158. 1159. 1159. 1160. 1161. 1162. 1163. 1164. 1165. 1166. 1167. 1168. 1169. 1169. 1170. 1171. 1172. 1173. 1174. 1175. 1176. 1177. 1178. 1179. 1179. 1180. 1181. 1182. 1183. 1184. 1185. 1186. 1187. 1188. 1188. 1189. 1190. 1191. 1192. 1193. 1194. 1195. 1195. 1196. 1197. 1198. 1199. 1199. 1200. 1201. 1202. 1203. 1204. 1205. 1206. 1207. 1208. 1209. 1209. 1210. 1211. 1212. 1213. 1214. 1215. 1216. 1217. 1218. 1219. 1219. 1220. 1221. 1222. 1223. 1224. 1225. 1226. 1227. 1228. 1229. 1229. 1230. 1231. 1232. 1233. 1234. 1235. 1236. 1237. 1238. 1239. 1239. 1240. 1241. 1242. 1243. 1244. 1245. 1246. 1247. 1248. 1249. 1249. 1250. 1251. 1252. 1253. 1254. 1255. 1256. 1257. 1258. 1259. 1259. 1260. 1261. 1262. 1263. 1264. 1265. 1266. 1267. 1268. 1269. 1269. 1270. 1271. 1272. 1273. 1274. 1275. 1276. 1277. 1278. 1279. 1279. 1280. 1281. 1282. 1283. 1284. 1285. 1286. 1287. 1288. 1289. 1289. 1290. 1291. 1292. 1293. 1294. 1295. 1296. 1297. 1298. 1299. 1299. 1300. 1301. 1302. 1303. 1304. 1305. 1306. 1307. 1308. 1309. 1309. 1310. 1311. 1312. 1313. 1314. 1315. 1316. 1317. 1318. 1319. 1319. 1320. 1321. 1322. 1323. 1324. 1325. 1326. 1327. 1328. 1329. 1329. 1330. 1331. 1332. 1333. 1334. 1335. 1336. 1337. 1338. 1339. 1339. 1340. 1341. 1342. 1343. 1344. 1345. 1346. 1347. 1348. 1349. 1349. 1350. 1351. 1352. 1353. 1354. 1355. 1356. 1357. 1358. 1359. 1359. 1360. 1361. 1362. 1363. 1364. 1365. 1366. 1367. 1368. 1369. 1369. 1370. 1371. 1372. 1373. 1374. 1375. 1376. 1377. 1378. 1379. 1379. 1380. 1381. 1382. 1383. 1384. 1385. 1386. 1387. 1388. 1389. 1389. 1390. 1391. 1392. 1393. 1394. 1395. 1396. 1397. 1398. 1399. 1399. 1400. 1401. 1402. 1403. 1404. 1405. 1406. 1407. 1408. 1409. 1409. 1410. 1411. 1412. 1413. 1414. 1415. 1416. 1417. 1418. 1419. 1419. 1420. 1421. 1422. 1423. 1424. 1425. 1426. 1427. 1428. 1429. 1429. 1430. 1431. 1432. 1433. 1434. 1435. 1436. 1437. 1438. 1439. 1439. 1440. 1441. 1442. 1443. 1444. 1445. 1446. 1447. 1448. 1449. 1449. 1450. 1451. 1452. 1453. 1454. 1455. 1456. 1457. 1458. 1459. 1459. 1460. 1461. 1462. 1463. 1464. 1465. 1466. 1467. 1468. 1469. 1469. 1470. 1471. 1472. 1473. 1474. 1475. 1476. 1477. 1478. 1479. 1479. 1480. 1481. 1482. 1483. 1484. 1485. 1486. 1487. 1488. 1489. 1489. 1490. 1491. 1492. 1493. 1494. 1495. 1496. 1497. 1498. 1499. 1499. 1500. 1501. 1502. 1503. 1504. 1505. 1506. 1507. 1508. 1509. 1509. 1510. 1511. 1512. 1513. 1514. 1515. 1516. 1517.

Bemerkenswert ist, daß die Siedepunktsdifferenzen gleichartiger Substanzen in den verschiedenen Körpergruppen zum Teil sehr voneinander abweichen; so fallen namentlich die starken Erhöhungen auf, die der Ersatz von Methyl durch Acetyl beim Pyrrol und Pyridin bedingt.

Fast durchweg gilt die natürliche Regel, daß mit zunehmender Schwere des am Stickstoff haftenden Restes der Siedepunkt steigt; daher sieden fast stets die Carboxäthylverbindungen beträchtlich höher als die Acetylderivate. Jedoch gibt es auch von dieser Regel Ausnahmen, denn beim Pyrrol fallen die Siedepunkte der beiden Substitutionsprodukte praktisch zusammen, und beim Pyridin liegt der Siedepunkt des Carboxäthylderivates sogar unter dem der Acetylverbindung. Die Höhe des Siedepunktes hängt also nicht lediglich von der Masse des Moleküls ab. An sich ist dies eine allbekannte Tatsache, denn man braucht nur an den Einfluß von Verzweigungen zu denken oder an die allgemeine Erscheinung, daß der Ersatz „typischer“ Wasserstoffatome in der Regel den Siedepunkt erniedrigt. Trotzdem erscheinen die eben besprochenen Tatsachen etwas auffällig und mahnen zur Vorsicht in der Verwertung von Siedepunktsverhältnissen.

Ob und wieweit auf Grund der mitgeteilten Daten die Struktur von Acyl-pyrazolen bestimmt werden kann, lehrt die folgende Tabelle III, die Gruppen zusammengehöriger Alkyl- und Acylverbindungen enthält. Die Stellung der Säurereste ist dabei zunächst offengelassen.

Tabelle III

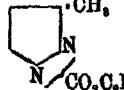
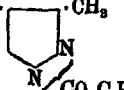
| | | | | |
|----|---|---|---|---|
| 1. |  |  |  |  |
| | 186° | 152° | 167° | 220° |
| 2. |  |  |  |  |
| | 160° | 177° | 190° | 238° |

Tabelle III (Fortsetzung)

| | | | | |
|-----|----------------------------|------------------|----------------------------|-------------|
| 8. | | | | |
| | 157° | 211° | 199° | 249° |
| 4. | | | | — |
| | 177° (175°)
68,5° (10°) | 185° (178°)
— | 78° (10°)
— | |
| 5. | | | | |
| | 138° (12'') | 118° (12'') | 158° (10'') | 175° (10'') |
| 6. | | | | |
| | 162° (12'') | 146° (12'') | 170° (11'') | 197° (11'') |
| 7. | | | | — |
| | 155° (15'') | 159° (17'') | 170–180° (10'')
Gemisch | |
| 8. | | | | |
| | 139° (12'') | 95° (12'') | 184° (12'') | 177° (12'') |
| 9. | | | | — |
| | 144° (11'') | 91° (11'') | 141° (12'') | |
| 10. | | | | |
| | 161° (16'') | 118° (16'') | 155° (14'') | 185° (10'') |

Tabelle II, Nr. 5—7, lehrte, daß der Ersatz von N-Methyl durch Acetyl und Carboxäthyl im Pyrazol und dessen C-Methyl-derivaten die Siedepunkte stark erhöht. Entsprechende Differenzen ergeben sich für die Verbindungen der beiden ersten Gruppen von Tabelle III, wenn man in den dort verzeichneten Acylderivaten den Säurerest in 1-Stellung, d. h. fern vom Methyl, annimmt, während für Substanzen mit Nachbarstellung von Methyl und Acyl die Siedepunkte — besonders bei den Acylderivaten — unverhältnismäßig niedrig erscheinen würden.

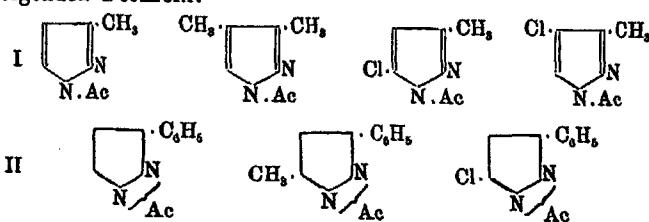
Noch klarer liegen anscheinend die Verhältnisse bei der dritten Gruppe, denn nach den in Tabelle II zusammengestellten Daten wird man nicht auf den Gedanken kommen, daß eine N-Acetylverbindung erheblich tiefer sieden könnte als die entsprechende N-Methylverbindung. Auch in den Acylderivaten dieser Reihe steht also der Säurerest entfernt vom C-Methyl.

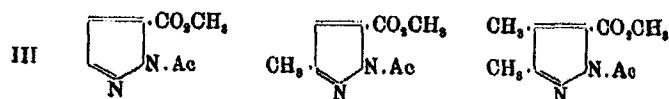
In der vierten Gruppe ist eine zuverlässige Entscheidung über den Bau der Acetylverbindung nicht möglich, da die Siedepunkte der für den Vergleich in Betracht kommenden Methylderivate so nahe beieinander liegen; immerhin ist auch hier Fernstellung von Methyl und Acetyl wahrscheinlicher als das Umgekehrte.

Auch in den Gruppen 5 und 6 erlauben die Siedepunktsverhältnisse keine sichere Wahl zwischen den für die Acylverbindungen möglichen Formeln, und erst recht ist dies in Gruppe 7 der Fall.

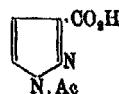
Dagegen erscheint die Sachlage bei den Gruppen 8—10 wieder eindeutig, denn die Siedepunkte sprechen, wie nicht näher dargelegt zu werden braucht, entschieden dafür, daß sich in diesen Acylderivaten der Säurerest neben der Carboxäthylgruppe befindet.

Man kommt somit auf Grund dieser Überlegungen zu folgenden Formeln:





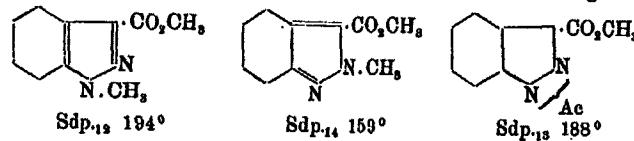
Der Widerspruch zwischen der ersten und dritten Formelreihe springt sofort in die Augen, denn es erscheint unverständlich, daß sich in der einen Gruppe von Verbindungen der Säurerest möglichst fern von dem anderen Substituenten hält, während er sich in der anderen zu dem schweren Carbonylmethyl hindrängen soll. Dazu kommt, daß nach den in der voranstehenden Arbeit beschriebenen Versuchen, die Acylverbindungen der Pyrazolcarbonsäuren sicher nach dem Schema



gebaut sind. Darnach besäßen Säuren und Ester eine verschiedene Konstitution, und man wäre zu der Annahme gezwungen, daß bei der Veresterung dieser Säuren regelmäßig zugleich das Acyl vom 1- zum 2-Stickstoff wandere, auch wenn z. B. der Ester aus dem Silbersalz der Säure und Alkyljodid hergestellt wird.

Daß dies alles andere eher als wahrscheinlich ist, braucht nicht weiter dargelegt zu werden. Aber auf der anderen Seite befremdet der Gedanke nicht minder, daß etwa N-Acetylverbindungen tiefer sieden sollen als völlig entsprechende N-Methyl-derivate. Dieser Zwiespalt hat zu vielen vergeblichen Erwägungen und Versuchen geführt, auf die hier nicht weiter eingegangen werden soll.

Genau denselben Verhältnissen begegnet man in der Reihe des Tetrahydroindazols (s. die nachstehende Mitteilung IV). Nach den Siedepunkten der 3 Verbindungen



ist man geneigt, die Acetylverbindung als ein 2-Derivat aufzufassen, aber die Bildungsweisen und das chemische Verhalten der acetylierten freien Säure lassen keinen Zweifel

daran, daß in ihr sich der Säurerest am 1-Stickstoff befindet; ein Platzwechsel des Acyls bei der Veresterung der Säure ist hier aber ebenso unwahrscheinlich wie bei den Abkömmlingen des Pyrazols.

Steht man somit vor der Wahl, ob man den aus chemischen Beobachtungen gezogenen Schlüssen oder der Zuverlässigkeit von Siedepunktsregelmäßigkeiten mehr vertrauen soll, so wird man sich für das erstere entscheiden. Es würde sich darnach bei den Acylderivaten der Pyrazol- und Tetrahydroindazol-carbonsäureester um nicht vorherzusehende Siedepunktsanomalien handeln. Daß Siedepunktsregeln, wie alle Regeln, Ausnahmen erleiden können, ist bekannt; aber man findet sie vorzugsweise bei ortho-Derivaten aller Art.¹⁾ Das Eigentümliche bei den hier besprochenen Verbindungen ist dagegen, daß der Zutritt einer Carboxalkylgruppe an ein nichtbenachbartes Kohlenstoffatom das zuvor bestehende normale Verhältnis der Siedepunkte von Methyl- und Acetyl derivaten dermaßen stört, daß es sich in das Gegenteil verkehrt. Einen Grund für diese merkwürdige Erscheinung vermögen wir vorläufig nicht anzugeben.

Auf der Suche nach ähnlichen Ausnahmefällen fanden wir, daß die Acetylverbindung des o-Nitrophenols bei 253°²⁾, das o-Nitroanisol aber erst bei 265°³⁾ oder 276,5°⁴⁾ sieden soll. Eine Nachprüfung durch Herrn Dr. Wolter führte jedoch zu einem wesentlich anderen Zahlenverhältnis, denn als frisch dargestellte und sorgfältig gereinigte Präparate beider Substanzen im gleichen Gefäß und mit dem gleichen abgekürzten Thermometer destilliert wurden, ergaben sich folgende Siedepunkte:

| | unter 11 mm Druck | unter 787 mm Druck |
|----------------------|-------------------|--------------------|
| o-Nitroanisol | 188° | 265° |
| o-Nitrophenyl-acetat | 141° | 272—274° |

Übrigens siedet die Acetylverbindung, entgegen der Angabe Böttchers, in reinem Zustand auch unter gewöhnlichem Druck ohne Zersetzung.

¹⁾ Vgl. z. B. Guillaumin, Bl. [4] 7, 426 (1910).

²⁾ Böttcher, Ber. 16, 1934 (1888).

³⁾ Brunck, Z. 1867, 205; Brand, dies. Journ. [2] 67, 156 (1908).

⁴⁾ Mühlhäuser, Ann. Chem. 207, 288 (1881).

III. Spezifische Zähigkeit

Über Zusammenhänge zwischen Struktur und spez. Zähigkeit ist bis jetzt wenig bekannt geworden. Trotzdem haben wir auch nach dieser Richtung hin einige Versuche angestellt, indem wir die Viscosität einiger Methyl- und Acetyl-pyrazole von analogem Bau ermittelten. Wir lassen die gefundenen Werte hier folgen.

| | | | |
|--|------------------------|--|-------------------------|
| | $\eta^{40} = 0,00912$ | | $\eta^{40} = 0,01515$ |
| | $\eta^{40} = 0,01479$ | | $\eta^{40} = 0,020995$ |
| | $\eta^{40} = 0,020882$ | | $\eta^{40,5} = 0,03684$ |
| | $\eta^{40} = 0,02982$ | | $\eta^{40} = 0,01015$ |
| | $\eta^{40} = 0,04268$ | | |

Die Zahlen der beiden oberen Reihen zeigen, daß bei gleicher Struktur die spez. Zähigkeit mit wachsendem Gewicht des am Stickstoff haftenden Substituenten zunimmt, denn das Methyl-derivat besitzt eine kleinere, das Acetyl-derivat eine größere Zähigkeit als die Äthylverbindung. Interessant sind die verhältnismäßig großen Unterschiede der Viskosität strukturisomerer 1- und 2-Verbindungen, die aus den Zahlen der dritten und vierten Reihe hervorgehen. Daß diese Unterschiede bei steigender Temperatur geringer werden, entspricht allgemeiner Erfahrung.

Der für das Acetyl-derivat des Methyl-pyrazol-carbonsäureesters gefundene Viscositätswert deutet stark darauf hin, daß die Verbindung in die 1-Reihe gehört, denn

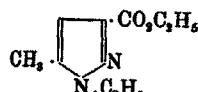
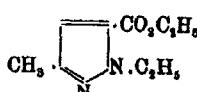
gegenüber dem 2-Äthyl-derivat erscheint ihre Zähigkeit erheblich zu hoch, während sie zu der des 1-Isomeren gut paßt. Wieweit solchen Schlüssen Sicherheit zukommt, könnte freilich erst auf Grund eines größeren Beobachtungsmaterials festgestellt werden.

IV. Verbrennungswärmen

Wo N-Acylderivate von Pyrazolen, Indazolen und Hydroindazolen in beiden strukturisomeren Formen gewonnen worden sind, wurden meist beträchtliche Unterschiede in der Beständigkeit dieser Isomeren festgestellt. Es ist daher zu erwarten, daß diese Energieunterschiede auch in den Verbrennungswärmen dieser Substanzen zum Ausdruck kommen, doch läßt sich nicht voraussagen, ob diese Unterschiede so groß sein werden, daß diese Größen ein Mittel für die Strukturbestimmung abgeben können.

Aus Gründen, die hier nicht erörtert zu werden brauchen, war es erwünscht, zunächst die Verhältnisse bei den 1- und 2-Alkylpyrazolen kennen zu lernen. Als Versuchskörper wählten wir die isomeren N-Äthyl-derivate des 3,5-Methyl-pyrazol-carbonsäureäthylesters, weil diese beiden flüssigen Substanzen leicht in genügender Menge und Reinheit gewonnen werden können.

Auf unsere Bitte hatte Herr W. A. Roth die Güte, diese Körper in seinem Institut verbrennen zu lassen, wofür wir ihm besten Dank sagen. Seinen Mitteilungen entnehmen wir folgendes:

|  |  |
|--|---|
| 6716 | 6769 |
| 6712 | 6783 |
| 6713 | 6779 |
| <hr/> 6714 ± 1 cal/g | <hr/> 6777 ± 4 cal/g ¹⁾ |

Mittlere Abweichung vom Mittel: 0,25 %_{oo} Mittlere Abweichung vom Mittel: 0,7 %_{oo}

¹⁾ Ein aus technischen Gründen unsicherer Wert ist fortgelassen worden.

Der Unterschied ist, wie Herr Roth schreibt, überraschend hoch. Sollte er sich als Regel herausstellen, so würde er tatsächlich für die Zwecke der Konstitutionsbestimmung von Nutzen sein. Aber auch abgesehen davon, würde es nicht ohne Interesse sein, zu prüfen, ob etwa den sehr ungleichen Unterschieden im Grade der Beständigkeit, wie sie bei den erwähnten Acylverbindungen bestehen, ähnliche Schwankungen in den Differenzen der Verbrennungswärmen entsprechen. Leider besteht vorläufig keine Aussicht dafür, daß die hierzu erforderlichen zahlreichen Bestimmungen in absehbarer Zeit ausgeführt werden können. Einstweilen muß es bei diesem Vorversuch sein Bewenden haben.

Erwähnt sei noch, daß der Unterschied in den Verbrennungswärmen der beiden Äthylverbindungen nach der erwarteten Richtung liegt. Es ist nämlich mehrfach festgestellt worden, daß die Nachbarschaft eines negativen Substituenten die Bindung der Alkyle am Stickstoff schwächt.¹⁾ Im vorliegenden Fall ist daher das 2-Derivat als das weniger stabile Gebilde anzusehen.

Die verschiedenen physikalischen Konstanten haben, wie ein Rückblick zeigt, für die Strukturbestimmung acylierter Pyrazole vorläufig wenig Wert. Es liegt dies hauptsächlich daran, daß die meisten dieser Substanzen bis jetzt nur in einer der beiden möglichen Strukturformen bekannt sind, und man daher jene Konstanten nur indirekt auf dem Wege von Vergleichungen benutzen kann. Sollte die Darstellung einer genügenden Zahl von Paaren isomerer Acyl-pyrazole gelingen, wird sich voraussichtlich die Sachlage ändern, so wie es bei den acylierten Indazolen bereits jetzt der Fall ist.²⁾

Experimenteller Teil

Die im folgenden aufgeführten Substanzen wurden für spektrochemische Bestimmungen und zum Vergleich von Siedepunkten dargestellt. Indessen mußte in einigen Fällen die optische Untersuchung unterbleiben, da die betreffenden Ver-

¹⁾ Vgl. z. B. Ber. 59, 1046 (1926).

²⁾ Vgl. Ann. Chem. 488, 11 (1924).

bindungen zu hoch schmolzen oder die Präparate nicht in der erforderlichen Reinheit gewonnen werden konnten.

Die Acyl-derivate wurden regelmäßig durch Kochen der Stammsubstanzen mit Acetylchlorid bzw. Essigsäure-anhydrid oder Chlorameisensäure-äthylester dargestellt.

1-Acetyl-4-methyl-pyrazol (1b). Wasserhelles Öl vom Sdp. 177°.

0,0804 g Subst.: 18,0 ccm N (15°, 745 mm).

C₆H₈ON₂ Ber. N 22,6 Gef. N 22,7

1-Carbäthoxy-4-methyl-pyrazol (1c). Hellgelbes Öl vom Sdp. 227°.

0,1238 g Subst.: 19,9 ccm N (19°, 749 mm).

C₇H₁₀O₂N₂ Ber. N 18,2 Gef. 18,2

1-Acetyl-3,5-dimethyl-pyrazol (2b). Farbloses Öl vom Sdp. 186—188°.

0,0912 g Subst.: 18,1 ccm N (18°, 748 mm).¹⁾

C₈H₁₂ON₂ Ber. N 20,8 Gef. N 20,4

1-Methyl-4-phenyl-pyrazol. Zur Darstellung dieses Körpers ging man von der 4-Phenyl-pyrazol-3(5)-carbonsäure²⁾ aus. Als man deren Ester in der üblichen Weise mit Natrium-methylat und Jodmethyl am Stickstoff zu methylieren suchte, fand man, daß auffallenderweise auch bei einem Überschuß von Jodmethyl und langer Einwirkung die Methylierung unvollständig blieb. Auch beim 4-Phenyl-pyrazol beobachtete man später dieselbe Erscheinung. Dagegen gelang die Methylierung glatt, als man die Säure mit Natronlauge und Dimethylsulfat schüttelte. Das Ende der Reaktion erkannte man daran, daß eine Probe des Produktes beim Behandeln mit o-Nitrobenzoylchlorid kein gelbgrünes Anhydroderivat mehr gab.

Das entstandene Gemisch der methylierten Säuren schied sich beim Ansäuern in der Hitze wasserfrei aus und schmolz zwischen 170° und 195°. In der Kälte erhielt man dagegen Hydrate. Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt entstand in guter Ausbeute das 1-Methyl-4-phenyl-pyrazol. Weiße,

¹⁾ Analyse von Herrn E. Risse.

²⁾ v. Pechmann, Ber. 33, 3596 (1900).

glänzende Blättchen aus Ligroin (Sdp. 80—90°, Schmp. 102° bis 102,5°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, schwer in Wasser.

0,1008 Subst.: 15,8 ccm N über 50prozent. Kallauge (15°, 756 mm).

$C_{10}H_{11}N_3$ Ber. N 17,7 Gef. N 17,9

1-Äthyl-4-phenyl-pyrazol (3a). Dieser Körper wurde dargestellt, weil sich das Methyl-derivat als zu hoch schmelzend erwiesen hatte. Die Äthylierung des 4-Phenyl-pyrazols erfolgte nur schwierig; man mußte daher die Base längere Zeit mit der 2—3fach molekularen Menge von Jodäthyl und Natriumäthylat in alkoholischer Lösung kochen. Weißes Kristallpulver aus Ligroin. Schmp. 68,5—69° unter vorhergehendem Erweichen.

0,1222 g Subst.: 17,3 ccm N (15°, 748 mm).

$C_{11}H_{12}N_3$ Ber. N 16,8 Gef. N 16,1

1-Acetyl-4-phenyl-pyrazol (3b). Schwach hellgelbe, sternförmig verwachsene Nadeln aus Methyl- oder Äthylalkohol, Schmp. 81,5—82,5°, Sdp.₁₂ 159—161°. Leicht löslich in Aceton und Benzol, schwer in Benzin.

0,1129 g Subst.: 15,8 ccm N (16°, 746 mm).

$C_{11}H_{10}ON_2$ Ber. N 15,1 Gef. N 15,4

1-Carbäthoxy-4-phenyl-pyrazol (3c). Flache rhombische Tafeln aus Petroläther (Sdp. 50—60°). Schmp. 78° bis 78,5°, Sdp.,₉ 192°. Im allgemeinen leicht löslich.

0,0785 g Subst.: 8,9 ccm N (12°, 747 mm).

$C_{13}H_{12}O_2N_3$ Ber. N 13,0 Gef. N 13,2

1-Acetyl-3,5-diphenyl-pyrazol (4b). Flache, weiße Nadeln aus Methylalkohol. Schmp. 86—86,5°, Sdp.₁₀ 226°. Leicht löslich in Äther und Benzol.

0,0981 g Subst.: 8,9 ccm N (16°, 752 mm).

$C_{17}H_{14}ON_2$ Ber. N 10,7 Gef. N 11,0

1-Carbäthoxy-3,5-diphenyl-pyrazol. Lange, weiße Spieße aus Alkohol. Schmp. 106—107°, Sdp.₁₀ 242°. Leicht löslich in Äther und Benzol.

0,0971 g Subst.: 8,2 ccm N (14°, 756 mm).

$C_{18}H_{16}O_2N_3$ Ber. N 9,6 Gef. N 9,8

Ta-

| Nr. | Substanz | Formel | Mol.-Gew. | t° | d ^t ₄ | n ^t _a | n ^t _{Hg} |
|-----|--|--|-----------|---------------|-----------------------------|-----------------------------|------------------------------|
| 1a | 1,4-Dimethyl-pyrazol ¹⁾ | C ₆ H ₈ N ^{HN-N=O} | 96,08 | 18,0 | 0,9808 | 1,47201 | 1,47581 |
| b | 1-Acetyl-4-methyl-pyrazol | C ₆ H ₈ O ^{HN-N=CC-N-CO} | 124,08 | 18,7 | 1,0728 | 1,48215 | 1,48648 |
| c | 1-Carbäthoxy-4-methyl-pyrazol | C ₇ H ₁₀ O ^{HN-N=CC-N-CO} | 154,10 | 17,7 | 1,1059 | 1,47701 | 1,48148 |
| 2a | 1,3,5-Trimethyl-pyrazol ²⁾ | C ₆ H ₁₀ N ^{HN-N=O} | 110,10 | 57,8 | 0,9130 | 1,45458 | 1,45893 |
| b | 1-Acetyl-3,5-dimethyl-pyrazol | C ₇ H ₁₀ O ^{HN-N=CC-N-CO} | 138,10 | 17,8 | 1,0517 | 1,48828 | 1,49254 |
| 3a | 1-Äthyl-4-phenyl-pyrazol | C ₁₁ H ₁₂ N ^{HN-N=C} | 172,12 | 98,7 | 1,0057 | 1,54616 | 1,56250 |
| b | 1-Acetyl-4-phenyl-pyrazol | C ₁₁ H ₁₀ O ^{HN-N=CC-N-CO} | 188,10 | 98,9 | 1,0946 | 1,55890 | 1,56600 |
| c | 1-Carbäthoxy-4-phenyl-pyrazol | C ₁₂ H ₁₂ O ^{HN-N=CC-N-CO} | 216,12 | 98,9 | 1,1055 | 1,54022 | 1,54637 |
| 4b | 1-Acetyl-3,5-diphenyl-pyrazol | C ₁₇ H ₁₆ O ^{HN-N=CC-N-CO} | 263,18 | 99,5 | 1,1047 | 1,59362 | 1,60368 |
| 5a | 1-Methyl-pyrazol-3,5-dicarbonsäure-dimethylester | C ₉ H ₁₀ O ₂ ² O ^{HN-N=CC-N-CO} | 198,10 | 99,4
100,2 | 1,1817
1,1809 | 1,47541
1,47341 | 1,47903
1,47753 |
| b | 1-Acetyl-pyrazol-3,5-dicarbonsäure-dimethylester | C ₉ H ₁₀ O ₂ ² O ^{HN-N=CC-N-CO} | 226,10 | 100,1 | 1,2132 | 1,47137 | 1,47559 |
| 7c | 1-Carbäthoxy-3,4-dimethyl-pyrazol | C ₆ H ₁₂ O ^{HN-N=CC-N-CO} | 168,12 | 21,9 | 1,0710 | 1,47789 | 1,48188 |
| 10c | 1-Acetyl-3-phenyl-pyrazol ³⁾ | C ₁₁ H ₁₀ O ^{HN-N=CC-N-CO} | 186,10 | 100,3 | 1,0778 | 1,55340 | 1,56064 |
| d | 1-Carbäthoxy-3-phenyl-pyrazol | C ₁₂ H ₁₂ O ^{HN-N=CC-N-CO} | 216,12 | 18,1 | 1,1711 | 1,57006 | 1,57765 |
| 11c | 1-Acetyl-3-phenyl-5-methyl-pyrazol ⁴⁾ | C ₁₃ H ₁₂ O ^{HN-N=CC-N-CO} | 200,12 | 58,0 | 1,0996 | 1,56965 | 1,57663 |
| 18b | 1,5-Dimethyl-pyrazol-3-carbonsäure-methylester ⁵⁾ | C ₇ H ₁₀ O ^{HN-N=CC} | 154,10 | 16,5 | 1,1142 | 1,48789 | 1,49284 |

¹⁾ Rojahn, Ber. 59, 61 (1926)²⁾ Knorr, Ber. 28, 716 (1899).³⁾ Auwers u. W. Schmidt, Ber. 58, 538 (1925).

belle IV.

| n_p^t | n_γ^t | M_a | | M_D | | $M_\beta - M_a$ | | $M_\gamma - M_a$ | | $E M_a$ | $E M_D$ | $E(M_\beta - M_a)$ | $E(M_\gamma - M_a)$ | Nr. |
|---------|--------------|-------|-------|-------|-------|-----------------|------|------------------|------|---------|---------|--------------------|---------------------|-----|
| | | Ber. | Gef. | Ber. | Gef. | Ber. | Gef. | Ber. | Gef. | | | | | |
| 1,48480 | 1,49187 | 28,86 | 28,00 | 28,58 | 28,19 | 0,72 | 0,62 | 1,17 | 1,01 | -0,86 | -0,89 | -0,10 | -0,16 | 1a |
| 1,49710 | 1,50699 | 38,10 | 32,99 | 38,85 | 38,24 | 0,82 | 0,87 | 1,86 | 1,48 | -0,11 | -0,11 | +0,05 | +0,07 | b |
| 1,49005 | 1,49818 | 39,84 | 39,87 | 39,61 | 39,69 | 0,90 | 0,92 | 1,49 | 1,49 | +0,03 | +0,08 | +0,02 | $\pm 0,00$ | c |
| 1,48616 | 1,47318 | 32,96 | 32,69 | 33,20 | 32,96 | 0,79 | 0,72 | 1,29 | 1,15 | -0,27 | -0,24 | -0,07 | -0,14 | 2a |
| 1,50292 | 1,51224 | 37,70 | 37,85 | 37,97 | 38,18 | 0,89 | 0,96 | 1,47 | 1,57 | +0,15 | +0,16 | +0,07 | +0,10 | b |
| 1,56863 | 1,58376 | 52,87 | 54,21 | 52,69 | 54,73 | 1,37 | 1,83 | 2,23 | 3,06 | +1,94 | +2,04 | +0,46 | +0,82 | 3a |
| 1,58483 | — | 52,41 | 54,90 | 52,84 | 55,47 | 1,40 | 2,08 | 2,50 | — | +2,49 | +2,63 | +0,68 | — | b |
| 1,58326 | — | 58,85 | 61,36 | 59,10 | 61,94 | 1,48 | 2,06 | 2,48 | — | +2,71 | +2,84 | +0,58 | — | c |
| 1,62330 | — | 76,81 | 80,48 | 76,95 | 81,58 | 2,05 | 3,93 | 8,85 | — | +4,17 | +4,63 | +1,18 | — | 4b |
| 1,48799 | — | 45,45 | 47,23 | 45,74 | 47,54 | 0,98 | 1,07 | 1,60 | — | +1,78 | +1,80 | +0,09 | — | 5a |
| 1,48756 | — | — | 47,09 | — | 47,45 | — | 1,20 | — | — | +1,64 | +1,71 | +0,22 | — | — |
| 1,48626 | — | 50,18 | 52,13 | 50,51 | 52,53 | 1,07 | 1,31 | 1,78 | — | +1,95 | +2,02 | +0,24 | — | b |
| 1,49054 | 1,49856 | 48,04 | 44,41 | 44,28 | 44,70 | 0,97 | 1,02 | 1,61 | 1,65 | +0,47 | +0,47 | +0,05 | +0,04 | 7c |
| 1,57990 | — | 52,41 | 55,28 | 52,84 | 55,88 | 1,40 | 2,17 | 2,80 | — | +2,87 | +3,04 | +0,77 | — | 10c |
| 1,59481 | 1,61049 | 58,85 | 60,65 | 59,10 | 61,31 | 1,48 | 2,10 | 2,48 | 8,47 | +1,90 | +2,11 | +0,62 | +1,04 | d |
| 1,59532 | — | 57,01 | 59,68 | 57,46 | 60,28 | 1,47 | 2,19 | 2,41 | — | +2,67 | +2,82 | +0,72 | — | 11c |
| 1,50280 | 1,51201 | 39,20 | 39,84 | 39,47 | 40,15 | 0,89 | 1,02 | 1,44 | 1,66 | +0,64 | +0,68 | +0,18 | +0,22 | 13b |

^{a) Sjollema, Ann. Chem. 279, 250 (1894).}^{b) Auwers u. Hollmann, Ber. 59, 605 (1926).}

Tabelle IV

| Nr. | Substanz | Formel | Mol. Gew. | t° | d ₄ ^t | n _a ^t | n _{Hg} ^t |
|-----|---|--|-----------|-------|-----------------------------|-----------------------------|------------------------------|
| 18c | 1-Acetyl-5-methyl-3-carbonsäure-methyl-ester ¹⁾ | C ₉ H ₁₀ O ₃ N [“] N=CC-N-CO- | 182,10 | 99,6 | 1,1244 | 1,47039 | 1,47441 |
| d | 1-Carbäthoxy-5-methyl-3-carbonsäure-methylester ¹⁾ | O ₂ H ₁₀ O ₂ N [“] N=CO-N-CO- | 212,12 | 101,2 | 1,1387 | 1,46495 | 1,46917 |
| 14c | 1-Carbäthoxy-4-methyl-pyrazol-3-carbonsäure-methyl-ester ¹⁾ | O ₂ H ₁₀ O ₂ N [“] N=CC-N-CO- | 212,12 | 100,2 | 1,1363 | 1,46485 | 1,46862 |
| 15c | 1-Carbäthoxy-4,5-dimethyl-pyrazol-3-carbonsäure-methylester ¹⁾ | C ₁₀ H ₁₄ O ₂ N [“] N=CC-N-CO- | 226,18 | 99,8 | 1,1251 | 1,46870 | 1,47235 |

1 - Methyl - pyrazol - 3,5 - dicarbonsäure - dimethyl-ester (5a). Der Dimethylester der Stammsäure, die nach der Vorschrift von Knorr²⁾ dargestellt wurde und den angegebenen Schmp. 289° besaß, ließ sich mit Jodmethyl und Natrium-methylat ohne Schwierigkeit methylieren. Weiße Nadelchen aus Ligroin. Schmp. 72—73,5°. Im allgemeinen leicht löslich.

0,0961 g Subst.: 11,7 ccm N (8°, 741 mm).

C₉H₁₀O₂N₂ Ber. N 14,1 Gef. N 14,8

1 - Acetyl - pyrazol - 3,5 - dicarbonsäure - dimethyl-ester (5b). Glänzende, weiße Blättchen aus Alkohol. Schmelzpunkt 84,5—85°. Leicht löslich in Aceton und Benzol.

0,0819 g Subst.: 8,9 ccm N (11°, 739 mm).

C₉H₁₀O₂N₂ Ber. N 12,4 Gef. N 12,5

1 - Acetyl - 3,4 - dimethyl - pyrazol. Farbloses Öl vom Sdp. 190°.

0,1119 g Subst.: 20,4 ccm N (19°, 748 mm).

C₁₀H₁₄ON₂ Ber. N 20,8 Gef. N 20,5

¹⁾ Vgl. die voranstehende Arbeit.

²⁾ Ann. Chem. 279, 218 (1899).

(Fortsetzung)

| n_B^t | n_Y^t | M _a | M _D | M _B - M _a | M _Y - M _a | E M _a | E M _D | E (M _B - M _a) | E (M _Y - M _a) | Nr. |
|---------|---------|----------------|----------------|---------------------------------|---------------------------------|------------------|------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|-------------------------|
| | | Ber. | Gef. | Ber. | Gef. | Ber. | Gef. | | | |
| 1,48468 | 1,49380 | 48,94 | 45,23 | 44,24 | 45,55 | 0,98 | 1,17 | 1,68 | 1,91 | +1,28 +1,31 +0,19 +0,28 |
| 1,47808 | — | 50,18 | 51,49 | 50,50 | 51,89 | 1,08 | 1,25 | 1,76 | — +1,31 +1,39 +0,19 | 18d |
| 1,47803 | 1,48632 | 50,18 | 51,59 | 50,50 | 51,96 | 1,08 | 1,26 | 1,76 | 2,06 +1,41 +1,45 +0,20 | 14c |
| 1,48173 | — | 54,78 | 55,94 | 55,12 | 56,32 | 1,18 | 1,33 | 1,88 | — +1,16 +1,20 +0,20 | — 15c |

1-Carbäthoxy-3,4-dimethyl-pyrazol (7c). Hell gelb-grün gefärbtes Öl vom Sdp. 238°.

0,1775 g Subst.: 26,4 ccm N (22°, 749 mm).

C₈H₁₁O₂N₂ Ber. N 16,7 Gef. N 16,5

1-Carbäthoxy-3-phenyl-pyrazol (10d). Schwach gelblich gefärbtes, dickflüssiges Öl. Sdp.₁₃ 195°.

0,1005 g Subst.: 11,5 ccm N (16,5°, 746 mm).

C₁₂H₁₁O₂N₂ Ber. N 18,0 Gef. N 18,0

1-Acetyl-4-phenyl-pyrazol-3-carbonsäure-methylester. Weiße Nadelchen aus Alkohol. Schmp. 129,5° bis 130,5°. Leicht löslich in Äther, mäßig in Alkohol, schwer in Ligroin.

0,0744 g Subst.: 7,7 ccm N (17°, 744 mm).

C₁₂H₁₁O₄N₂ Ber. N 11,5 Gef. N 11,7

Das

spektrochemische Beobachtungsmaterial

ist in der obigen Tabelle IV in bekannter Weise zusammengestellt. Die Art der Darstellung der einzelnen Präparate ist, soweit sie nicht im Vorstehenden angegeben ist, aus den in den Fußnoten aufgeführten Literaturstellen zu ersehen.

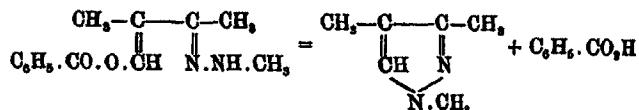
III. Über 1,3,4- und 1,4,5-Tri-methyl-pyrazol

Von K. v. Auwers und E. Cauer

(Eingegangen am 8. Februar 1930)

Untersuchungen über die Alkylierung des 3-Methyl-pyrazols hatten seinerzeit den Anschein erweckt, daß bei dieser Reaktion ausschließlich 1,3-Dialkylderivate gebildet würden.¹⁾ In Übereinstimmung damit konnte später auch aus dem 3,4-Dimethyl-pyrazol nur ein Trimethyl-derivat gewonnen werden, das man als die 1,3,4-Verbindung ansehen zu dürfen glaubte.²⁾ Nachdem es sich aber herausgestellt hatte, daß aus dem 3-Methyl-pyrazol regelmäßig 1,3- und 1,5-Alkylierungsprodukte nebeneinander entstehen und das Gleiche für eine Reihe anderer Pyrazole erwiesen worden war, bestand kaum ein Zweifel, daß auch das 3,4-Dimethyl-pyrazol keine Ausnahme von der Regel bilden würde. Da die in der voranstehenden Mitteilung I beschriebene, für andere Zwecke dargestellte 4,5(3,4)-Dimethyl-pyrazol-3(5)-carbonsäure ein passendes Ausgangsmaterial für Versuche zur Entscheidung jener Frage bot, haben wir eine Nachprüfung der früheren Versuche vorgenommen.

Durch Kondensation von essigsaurem Methylhydrazin mit dem Benzoesäureester des Oxymethylen-äthyl-methyl-ketons hatten Auwers und Kohlhaas eine Base erhalten, die bei 163—165° siedete und ein Pikrat vom konstanten Schmelzpunkt 147—148° lieferte. Da nach damaliger Anschauung die Bildung dieses Körpers nur nach dem Schema



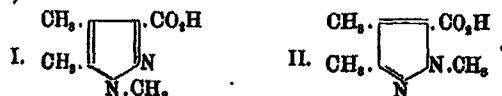
¹⁾ Auwers u. Broche, Ber. 55, 3880 (1922).

²⁾ Auwers u. Kohlhaas, A. 437, 44 (1924).

erfolgt sein konnte, erblickte man in ihr das 1,3,4-Tri-methyl-pyrazol. Daß diese Base anscheinend das einzige Produkt der Umsetzung war, erschien damals selbstverständlich.

Bemerkenswert war, daß auch bei der Einwirkung von freiem Methylhydrazin auf freies Oxymethylen-äthyl-methylketon und ebenso bei der Einwirkung auf Jodmethyl auf 3,4-Dimethyl-pyrazol basische Produkte entstanden, die ausschließlich das gleiche, bei 147—148° schmelzende Pikrat lieferten. Es schien also unter allen Umständen nur das genannte Trimethylderivat zu entstehen.

Bei der Nachprüfung beschritten wir denselben Weg, der in ähnlichen Fällen zum Ziele geführt hatte, d. h. es wurde zunächst der Methylester der erwähnten Dimethyl-pyrazol-carbonsäure methyliert. Wie üblich entstand ein Gemisch zweier isomerer Produkte, das sich durch fraktionierte Destillation unter verminderter Druck in seine Bestandteile zerlegen ließ. Die höher siedende Substanz mußte nach Analogien der Ester der 1,4,5-Trimethyl-pyrazol-3-carbonsäure (I) sein. Dem entsprach, daß die freie Säure durch 3prozent. methylalkoholische Salzsäure leicht verestert wurde. Der niedriger siedende Ester lieferte dagegen beim Verseifen eine isomere Säure, die durch jenes Mittel nicht esterifiziert wurde, also die 1,3,4-Trimethyl-pyrazol-5-carbonsäure (II) war.¹⁾



Die durch Überhitzung aus den Säuren gewonnenen Trimethyl-pyrazole waren farblose Öle. Das 1,4,5-Derivat lieferte ein Pikrat vom Schmp. 175—176°, während das Pikrat des 1,3,4-Isomeren bei 163,5—164,5° schmolz.

Einen Überblick über die physikalischen Konstanten der beiden Ester und Pyrazole gibt die folgende Zusammenstellung:

¹⁾ Auch die zum Vergleich untersuchte 3,5-Dimethyl-pyrazol-4-carbonsäure von Rosengarten [A. 279, 240 (1894)] blieb bei achtstündigem Kochen mit der gleichen Salzsäure unverändert.

| | Siedepunkt | d_4^{20} | $n_{D^{\circ}}^{20}$ | $E \Sigma_a$ | $E \Sigma_D$ | $E(\Sigma_b - \Sigma_a)$ | $E(\Sigma_c - \Sigma_a)$ |
|-----------------------------------|-----------------|------------|----------------------|--------------|--------------|--------------------------|--------------------------|
| 1,4,5-Trimethyl-
3-ester . . . | 161° (16'') | 1,122 | 1,506 | +0,23 | +0,24 | +11% | — |
| 1,3,4-Trimethyl-
5-ester . . . | 112—114° (16'') | 1,101 | 1,495 | +0,23 | +0,24 | +18 " | — |
| 1,4,5-Trimethyl-
pyrazol . . . | 178—177° | 0,966 | 1,484 | -0,55 | -0,56 | -9% | -10% |
| 1,3,4-Trimethyl-
pyrazol . . . | 160° | 0,955 | 1,477 | -0,55 | -0,57 | -11 " | -12 " |

Entsprechend früheren Beobachtungen¹⁾ haben die Isomeren, in deren Molekülen die Methylgruppen räumlich zusammengedrängt sind, höhere Siedepunkte, Dichten und Brechungsindizes; die Unterschiede sind so groß, daß an diesen Konstanten die Struktur der einzelnen Verbindungen mit Sicherheit erkannt werden kann. Dagegen stimmen die spez. Exaltationen bei jedem der beiden Isomerenpaare fast völlig überein.

Es blieb noch aufzuklären, warum man glaubte, bei den früheren Versuchen nur ein Trimethyl-pyrazol erhalten zu haben, dessen Pikrat bei 147—148° schmolz. Als zu diesem Zweck die Kondensation von Oxy-methylen-äthyl-methylketon und Methylhydrazin wiederholt wurde, gewann man ein Produkt, das zwischen 160° und 175° überging und sich durch fraktionierte Destillation nicht in einheitliche Substanzen zerlegen ließ. Das Pikrat dieses Gemisches zeigte den früher beobachteten Schmp. 147—148° und behielt ihn auch bei wiederholtem Umkristallisieren aus Wasser bei. Der Umstand, daß man früher aus allen Präparaten, auch solchen, die innerhalb enger Grenzen siedeten, dieses Mischpikrat von scheinbar konstantem Schmelzpunkt erhalten hatte, macht den Irrtum verständlich und entschuldbar.

Auf andere Weise läßt sich allerdings das Mischpikrat zerlegen. Als man ein Präparat dreimal mit nicht zu viel heißem Alkohol auszog, blieb ein Rückstand, der bei 175° bis 176° schmolz und mit dem Pikrat aus reinem 1,4,5-Trimethyl-pyrazol vom gleichen Schmelzpunkt keine Depression gab.

¹⁾ Vgl. Ph. Ch. 122, 218 ff. (1926).

Aus der Mutterlauge erhielt man nach Beseitigung einer Zwischenfraktion verfilzte Nadelchen vom Schmp. 162—162,5°, die mit dem isomeren Pikrat identisch waren.

Experimenteller Teil.

3,4(4,5)-Dimethyl-pyrazol-5(3)-carbonsäure-methylester wurde in der gebräuchlichen Weise mit Natriummethylat und Jodmethyl in methylalkoholischer Lösung behandelt. Aus 7 g Ester bekam man nach mehrfacher Rektifikation des Methyllierungsproduktes 1,3 g einer Fraktion vom Sdp.₁₆ 112—114° und 4,4 g einer Fraktion vom Sdp.₁₆ 161°. Das Gewicht der Zwischenfraktion betrug 0,5 g.

Die höher siedende Verbindung, der 1,4,5-Trimethyl-pyrazol-3-carbonsäure-methylester, erstarrte zu hellgelben Krystallen. Aus Ligroin schied sich der Körper als weißes Pulver aus, das bei 49—52,5° schmolz. Im allgemeinen leicht löslich.

0,1298 g Subst.: 19,85 ccm N (19°, 750 mm).

C₈H₁₂O₂N₂ Ber. N 16,7 Gef. N 16,8

d₄^{20,2} = 1,1218. — n_a = 1,50158, n_{Hg} = 1,50567, n_B = 1,51590 bei 20,2°.

| | M _a | M _D | M _B —M _a |
|--|----------------|----------------|--------------------------------|
| Ber. für C ₈ H ₁₂ O ₂ N ₂ (168,12) | 43,80 | 44,09 | 0,96 |
| Gef. | 44,19 | 44,50 | 1,07 |
| EM | + 0,89 | + 0,41 | + 0,11 |

Das isomere 1,3,4-Trimethyl-derivat ist ein wasserhelles Öl vom Sdp.₁₆ 113°.

0,0878 g Subst.: 12,9 ccm N (20°, 750 mm).

C₈H₁₂O₂N₂ Ber. N 16,7 Gef. N 16,6

d₄^{20,2} = 1,1011. — n_a = 1,49048, n_{Hg} = 1,49472, n_B = 1,50526 bei 20,2°.

| | M _a | M _D | M _B —M _a |
|--|----------------|----------------|--------------------------------|
| Ber. für C ₈ H ₁₂ O ₂ N ₂ (168,12) | 43,80 | 44,09 | 0,96 |
| Gef. | 44,18 | 44,50 | 1,13 |
| EM | + 0,88 | + 0,41 | + 0,17 |

Ein Pikrat konnte von keinem der beiden Ester gewonnen werden.

Die freie 1,4,5-Trimethyl-pyrazol-3-carbonsäure wurde aus Wasser umkristallisiert. Schwach bräunlich gefärbtes Pulver vom Schmp. 204,5—205,5°. Leicht löslich in Alkohol und Aceton, schwer in Wasser, sehr schwer in Benzol.

0,0847 g Subst.: 18,9 ccm N (21° 751 mm).

C₇H₁₀O₂N₂ Ber. N 18,2 Gef. N 18,4

Die isomere 1,3,4-Trimethyl-säure scheidet sich aus verdünntem Alkohol als kristallinisches Pulver ab und schmilzt bei 178—179°. Sie ist auch in siedendem Wasser sehr schwer löslich, desgleichen in Benzol, dagegen leicht in Alkohol und Äther.

0,0955 g Subst.: 15,85 ccm N (19°, 749 mm).

C₇H₁₀O₂N₂ Ber. N 18,2 Gef. N 18,2

Als beide Säuren 5 Stunden mit der 20fachen Gewichtsmenge 3prozent. methylalkoholischer Salzsäure erhitzt wurden, blieb die Säure vom Schmp. 178—179° völlig unverändert, während die andere restlos in ihren, bei etwa 51° schmelzenden Methylester übergeführt wurde.

Durch Erhitzen über ihren Schmelzpunkt wurden die Säuren in die Trimethyl-pyrazole verwandelt.

Das 1,4,5-Trimethyl-derivat ist ein wasserhelles Öl vom Sdp. 176—177°.

d₄^{17,8} = 0,9685. — n_a = 1,48117, n_{Hg} = 1,48485, n_β = 1,49842, n_γ = 1,50095 bei 17,8°.

| | M _a | M _D | M _β —M _a | M _γ —M _a |
|---|----------------|----------------|--------------------------------|--------------------------------|
| Ber. für C ₆ H ₁₀ N ¹¹ N ¹² =C ¹³ (110,10) | 32,98 | 33,20 | 0,79 | 1,39 |
| Gef. | 32,86 | 32,57 | 0,70 | 1,18 |
| EM | —0,80 | —0,69 | —0,08 | —0,16 |

Das Pikrat krystallisiert aus Alkohol in hellgelben, glänzenden Nadelchen und schmilzt bei 175—176°. Müßig löslich in Wasser, Alkohol und Benzol, sehr schwer in Äther. Es wurde an Stelle der freien Base, von der nur wenig vorhanden war, analysiert.

0,0976 g Subst.: 18,5 ccm N (22°, 745 mm).

C₁₅H₁₀O₂N₄ Ber. N 20,7 Gef. N 20,9

Das 1,3,4-Trimethyl-pyrazol ist gleichfalls ein farbloses Öl und siedet bei 160°.

$d_4^{20} = 0,9567$. — $n_\alpha = 1,47436$, $n_{Hg} = 1,47806$, $n_\beta = 1,48868$, $n_\gamma = 1,49426$ bei $17,7^\circ$.

| | M_α | M_D | $M_\beta - M_\alpha$ | $M_\gamma - M_\alpha$ |
|--|------------|-------|----------------------|-----------------------|
| Ber. für $C_6H_{10}N^{\text{II}}N^{\text{I}}N^{\text{III}}=O$ (110,10) | 82,96 | 88,20 | 0,79 | 1,29 |
| Gef. | 82,86 | 88,58 | 0,72 | 1,16 |
| EM | -0,60 | -0,62 | -0,07 | -0,13 |

Das Pikrat krystallisiert aus Wasser in zackigen, etwas dunkler gelb gefärbten Blättchen. Schmp. $163,5 - 164,5^\circ$. Es ist in Äther gleichfalls sehr schwer löslich, in kaltem Benzol und heißem Alkohol dagegen erheblich leichter als das Isomere.

0,0952 g Subst.: 18,1 ccm N (22°, 745 mm).

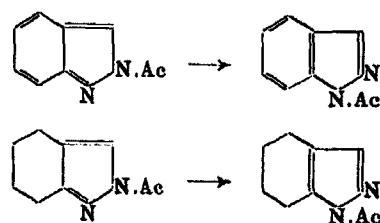
$C_{12}H_{18}O_7N_6$ Ber. N 20,7 Gef. N 21,0

IV. Über Acylderivate des Tetrahydro-indazols und der Tetrahydro-indazol-3-carbonsäure

Von K. v. Auwers und E. Wolter

(Eingegangen am 8. Februar 1930)

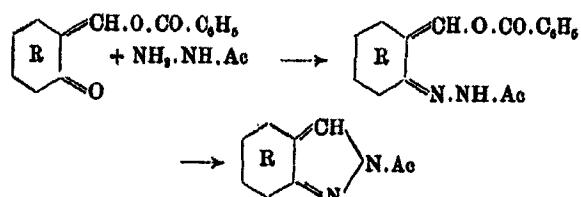
Vor einigen Jahren wurde gezeigt¹⁾, daß sich vom Tetrahydroindazol, ebenso wie vom Indazol, zwei Reihen strukturisomerer N-Acylderivate ableiten, sowie daß in beiden Reihen die 2-Isomeren labiler sind als die 1-Verbindungen und sich mehr oder weniger leicht in diese umlagern.



Im Gegensatz zu den ausgedehnten Arbeiten über die acylierten Indazole, die bestimmte Gesetzmäßigkeiten zutage gefördert hatten, erstreckte sich die Untersuchung der hydrierten Substanzen bisher auf wenige Fälle, von denen zudem einige nicht ganz zweifelsfrei waren. Vor allem bestand aber weder über den Bildungsvorgang, noch über die Struktur einzelner Acylderivate volle Sicherheit, so daß eine Ergänzung der früheren Untersuchung erforderlich war.

Die Konstitution der durch Umsetzung von Oxymethylen-cyclohexanonen mit Acylhydrazinen entstehenden Verbindungen war klar, denn da in mehreren Fällen bei Reaktionen vom Typus

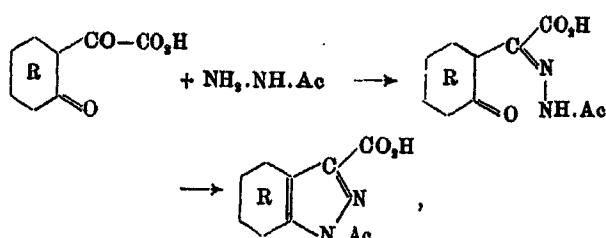
¹⁾ Ann. Chem. 453, 211 (1927).



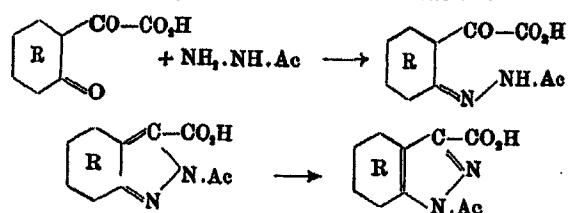
die Zwischenprodukte isoliert werden konnten, mußten die Endprodukte 2-Derivate sein.

Für die Isomeren, die durch direkte Acylierung der Stammsubstanzen entstanden, blieb daher nur die Formulierung als 1-Verbindungen übrig, jedoch fehlte ein positiver Beweis dafür.

Ungelöst war ferner folgende Frage: Während, wie gesagt, durch Kondensation von Oxymethylen-cyclohexanonen mit Acylhydrazinen 2-Acylverbindungen entstehen, führt die gleiche Reaktion, auf Cyclohexanon-oxalsäure angewandt, zu 1-Derivaten. Entweder greift also bei diesen Verbindungen das Hydrazin nicht am Kern-Carbonyl, sondern am Carbonyl der Seitenkette an:



oder der Säurerest wandert unmittelbar nach erfolgter Kondensation oder schon während dieser unter dem Einfluß des benachbarten Carboxyls vom 2- zum 1-Stickstoff:



Auffällig war auch, daß die Umsetzung von Alkyl- oder Aryl-hydrazinen mit Oxymethylen-cyclohexanonen ebenso wie mit Cyclohexanon-oxalsäure oder Cyclohexanon-oxalestern regelmäßig zu Gemischen von 1- und 2-Alkyl- oder Aryl-derivaten führt, während bei der Einwirkung von Acyl-hydrazinen nur die eine oder die andere Art von Isomeren entsteht.

Um in diese Verhältnisse etwas mehr Klarheit zu bringen und uns gleichzeitig über die Richtigkeit der früheren Beobachtungen zu vergewissern, haben wir erstens einige Versuche über Alkyl- und Aryl-tetrahydroindazole angestellt; zweitens den Bildungsprozeß der Acyl-tetrahydroindazol-carbonsäuren genauer untersucht; drittens die Umlagerungsfähigkeit der 2-Acyl-derivate an einem passenden Beispiel geprüft.

Alkyl- und Aryl-derivate

Die bereits früher¹⁾ durchgeführte Kondensation von Cyclohexanon-oxalester mit Methylhydrazin wurde nochmals unter verschiedenen Bedingungen untersucht, wobei man die entstandenen Gemische der Isomeren wiederum mit Hilfe der V. Meyerschen Esterifizierungsregel zerlegte. In essigsaurer Lösung bei Zimmertemperatur erhielt man etwa gleiche Mengen der beiden Isomeren, während die Kondensation mit schwefelsaurem Methylhydrazin ganz überwiegend 1-Derivat lieferte. Dieser Einfluß von Mineralsäure ist auch bei analogen Reaktionen regelmäßig beobachtet worden.

Bei der Methylierung des Tetrahydroindazol-3-carbonsäure-methylesters mit Jodmethyl und Natriummethylat bestand das Rohprodukt, dessen Menge ungefähr 80% der Theorie betrug, zu etwa gleichen Teilen aus 1- und 2-Derivat.

Bei früheren Versuchen²⁾ hatte man aus Phenylhydrazin und Cyclohexanon-oxalester bei 0° ganz überwiegend 2-Derivat, bei Zimmertemperatur dagegen fast ausschließlich das 1-Isomere erhalten. Als jetzt die freie Cyclohexanon-oxalsäure bei Zimmertemperatur erstens mit essigsaurer

¹⁾ Ann. Chem. 469, 67 (1929).

²⁾ Ann. Chem. 453, 225 (1927).

und zweitens mit salzaurem Phenylhydrazin kondensiert wurde, war das Ergebnis folgendes:

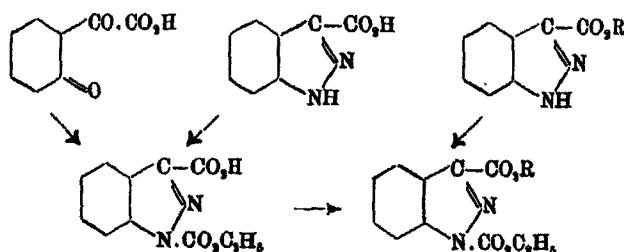
| | 1-Derivat | 2-Derivat |
|---------------------------|-----------|-----------|
| mit essigaurem Salz . . . | 82% | 68% |
| " salzaurem " . . . | 86 " | 14 " |

Wiederum tritt der Einfluß der Mineralsäure hervor; im übrigen lassen sich aus den wechselnden Ergebnissen noch keine bestimmten Schlüsse ziehen.

Acylderivate

Durch Kondensation von Cyclohexanon-oxalsäure mit Hydrazin-carbonsäureäthylester entstand ausschließlich ein N-Carbäthoxy-derivat der Hydroindazol-3-carbonsäure, das bei 158° schmolz und auch durch Einwirkung von Chlorameisensäureester auf jene Säure gewonnen werden konnte. Da diese Substanz sich leicht esterifizieren ließ, konnte sie nur ein 1-Derivat sein. Daß der gleiche Körper auch aus dem Hydroindazol-3-carbonsäureester und Chlorameisensäureester entstand, entsprach der Erwartung.

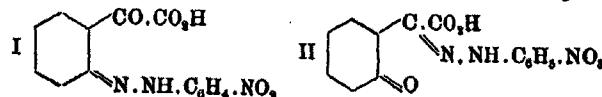
Die Beziehungen der einzelnen Verbindungen zueinander kommen in dem folgenden Schema zum Ausdruck.



Kondensationsversuche mit Cyclohexanon-oxalester und Hydrazinecarbonsäureester führten den Analysen zufolge zu Gemischen von mono- und bicyclischen Verbindungen.

Das obige Schema bestätigt in jeder Weise die früheren mit o-Nitrobenzoyl-hydrazin ausgeführten Versuche und spricht dafür, daß das Carbonyl der Seitenkette den Angriffspunkt für die Umsetzung bildet. Indessen könnte wiederum der Einwand erhoben werden, daß der Säurerest erst durch nachträgliche Wanderung an den 1-Stickstoff gelangt sei.

Um diesen Zweifel zu beseitigen, war es nötig, die Konstitution des früher als Zwischenprodukt erhaltenen o-Nitrobenzoyl-hydrazons der Cyclohexanon-oxalsäure zu ermitteln. Entspricht der Körper der Formel I, so war zu erwarten, daß er sich ebenso leicht wie die Cyclohexanon-oxalsäure selber oxydieren lassen würde. Kam ihm dagegen Formel II zu, so sollte er wesentlich widerstandsfähiger sein.



Vorversuche mit Brenztraubensäure und deren p-Nitrophenylhydrazon ergaben, daß tatsächlich die Säure, wie Hollmann¹⁾ fand, von 30 prozent Wasserstoffsperoxyd sofort oxydiert wird, das Hydrazon dagegen unter den gleichen Bedingungen unangegriffen bleibt. Derselbe Unterschied ergab sich bei der Cyclohexanon-oxalsäure und ihrem Hydrazon; damit ist die Formel II für diese Verbindung erwiesen.

Der verschiedene Verlauf der besprochenen Kondensationen und die Gründe dafür lassen sich jetzt klar übersehen. Acyl-hydrazine reagieren bei Kondensationen, soweit die bisherigen Versuche ein Urteil erlauben, nur mit der freien Aminogruppe. In den Verbindungen vom Typus des Oxy-methylen-cyclohexanons bildet das Carbonyl des Ringes den Angriffspunkt; es kommt also zur Bildung von 2-Acyl-derivaten. In den Substanzen von der Art der Cyclohexanon-oxalsäure ist die Reaktionsfähigkeit der in der Seitenkette befindlichen Keto- bzw. Enolgruppe durch das benachbarte Carboxyl so gesteigert, daß die Umsetzung nach dieser Stelle verlegt wird, und somit 1-Acylverbindungen entstehen. Ob sich bei beiden Reaktionen in untergeordneter Menge auch die Isomeren bilden, mag dahingestellt bleiben; irgendwelche Anhaltspunkte hierfür haben sich bis jetzt nicht ergeben.

Im Gegensatz zu den Acyl-hydrazinen können Alkyl- und Aryl-hydrazine sowohl mit der freien, wie mit der substituierten Aminogruppe in Reaktion treten. Damit sind von vornherein bei jeder Art von Ausgangsmaterial die Bedingungen

¹⁾ Rec. 23, 169 (1904).

für die Entstehung beider Reihen von Isomeren gegeben. Auch hat sich hier wenigstens in einem Fall nachweisen lassen, daß von den beiden Carbonyl- oder Enolgruppen nicht nur die eine, sondern daneben in geringem Maß auch die andere reagieren kann.¹⁾

Ein Wort ist noch zu sagen über den abnormen Verlauf mancher Kondensationen mit Semicarbazid und gewissen Acyl-hydrazinen. Es ist seinerzeit mitgeteilt worden²⁾, daß man zwar aus Oxymethylen-cyclohexanon und Semicarbazid ohne jede Schwierigkeit und in guter Ausbeute das 2-Carbonamid des Tetrahydro-indazols erhält, dagegen die gleiche Umsetzung bei der Cyclohexanon-oxalsäure trotz aller Vorsichtsmaßregeln stets zur unsubstituierten Hydroindazol-carbonsäure führt, die Carbonamidgruppe also aus dem Molekül austritt. Reaktionen der ersten Art sind in großer Zahl durchgeführt worden, aber auch an weiteren Beispielen von Kondensationen, die mit einem Verlust des Säurerestes verbunden sind, fehlt es nicht. Erwähnt sei nur, daß man auch bei der Kondensation von Cyclohexanon-oxalsäure mit Acetyl-hydrazin nur Hydroindazol-carbonsäure erhält und aus Aceton-oxalsäure und Semicarbazid Methyl-pyrazol-carbonsäure an Stelle des erwarteten N-Carbonamids entsteht (vgl. die voranstehende Mitteilung).

Es ist früher die Vermutung ausgesprochen worden, daß der Verlust des sauren Restes beim Übergang eines primär entstandenen 2-Acyl-derivates in eine 1-Verbindung eingetreten sei, denn daß bei solchen Umlagerungen lose haftende Säurereste verlorengehen können, ist ziemlich oft beobachtet worden. Nachdem aber nunmehr festgestellt ist, daß bei der Kondensation von Cyclohexanon-oxalsäure und ähnlichen Substanzen sogleich 1-Acyl-verbindungen entstehen, trifft jener Erklärungsversuch nicht mehr zu. Wir können auch keinen neuen an seine Stelle setzen, sondern müssen einstweilen lediglich die Tatsache verzeichnen, daß bei der Bildung gewisser Acyl-derivate Säurereste unter Bedingungen abgespalten werden können, unter denen die fertigen Acyl-verbindungen ganz beständig sind.

¹⁾ Ann. Chem. 453, 217 (1927). ²⁾ Ann. Chem. 453, 222f. (1927).

Journal f. prakt. Chemie [2] Bd. 126.

Umlagerung von Acyl-tetrahydroindazolen

Unter den früheren Versuchen zur Umlagerung von 2-Acyl-hydroindazolen in 1-Derivate befindet sich nur einer, bei dem man, von einem festen Körper ausgehend, zu einem gleichfalls festen Isomeren gelangt war. In allen anderen Fällen hatte man es mit einem oder gar mit zwei öligten Substanzen zu tun gehabt, so daß man nicht mit Sicherheit feststellen konnte, ob und in welchem Maß Umlagerung stattgefunden hatte.

Um noch ein einwandfreies Beispiel für diesen Prozeß beizubringen, wandten wir uns den p-Toluyl-verbindungen zu, weil man annehmen durfte, daß erstens beide Isomere fest sein würden, und zweitens die Umlagerung des 2-Derivates möglich sein würde. Beide Voraussetzungen erwiesen sich als zutreffend. Das aus Hydroindazol und p-Toluylsäurechlorid erhältliche 1-Derivat schmilzt bei 82—83°, die aus Oxymethylen-cyclohexanon und p-Toluyl-hydrazin entstehende 2-Verbindung dagegen bei 64—65°. Bei hoher Temperatur lagert sich die zweite glatt in die erste um.

Auch in ihren übrigen physikalischen Konstanten unterscheiden sich die beiden Isomeren deutlich voneinander, wie die folgende Zusammenstellung zeigt.

| | <i>t</i> | <i>d</i> ⁴ ₄ | <i>n</i> ^δ _{He} | EΣ _a | EΣ _D | E(Σ _D — Σ _a) |
|-----------|----------|------------------------------------|-------------------------------------|-----------------|-----------------|-------------------------------------|
| 1-Derivat | 99,1° | 1,0821 | 1,5663 | + 1,29 | + 1,38 | + 58 % |
| 2-Derivat | 99,2° | 1,0861 | 1,5625 | + 1,08 | + 1,10 | + 40 % |

Die spez. Exaltationen und das Verhältnis der Dichten und Brechungsindices steht mit früheren Beobachtungen an solchen Acyl-verbindungen im Einklang, doch läßt sich für die Bestimmung der Struktur nicht allzuviel aus diesen Zahlen entnehmen, da die Unterschiede zwischen den beiden Reihen verhältnismäßig unbedeutend sind.

Experimenteller Teil

Die Cyclohexanon-oxalsäure und ihr Äthylester wurden nach den von Kötz und Michels¹⁾ gegebenen Vorschriften dargestellt.

¹⁾ Dies. Journ. [2] 69, 377 (1904).

Alkyl- und Aryl-derivate von Tetrahydroindazolen

Cyclohexanon-oxalester und Methylhydrazin. Der früher¹⁾ beschriebene Versuch der Kondensation in Gegenwart von Essigsäure wurde bei Zimmertemperatur wiederholt. Die Trennung der isomeren N-Methyl-derivate führte man wie damals durch. Der Schmelzpunkt der freien 2-Methyl-hydroindazol-3-carbonsäure wurde bei 207—208°, statt 205—206° gefunden.

Der damals nicht näher untersuchte 1-Methyl-tetrahydroindazol-3-carbonsäure-methylester wurde durch Destillation im Vakuum gereinigt. Unter 12 mm Druck siedete er bei 194°; das Destillat erstarrte zu langen, fächerförmig verwachsenen Nadeln, die man aus Schwerbenzin umkrystallisierte. Schmp. 87—88°. In den meisten organischen Mitteln leicht löslich, etwas schwerer in Äther, schwer in Benzin.

0,1000 g Subst.: 12,9 ccm N (19°, 751 mm).

$C_{10}H_{14}O_4N_2$ Ber. N 14,4 Gef. N 14,8

Von beiden isomeren Methylderivaten waren ungefähr gleiche Mengen entstanden.

Als man denselben Versuch mit schwefelsaurem Methylhydrazin wiederholte, erhielt man viel 1-Derivat neben wenig 2-Verbindung.

Ein Versuch, die 2-Methyl-hydroindazol-carbonsäure, die von 8 prozent. methylalkoholischer Salzsäure nicht angegriffen wurde, dadurch in ihren Methylester zu verwandeln, daß man ihr Silbersalz in ätherischer Aufschlämmung zwei Tage mit Jodmethyl kochte, blieb ohne Erfolg. Ebenso trat keine Veresterung ein, als man die Säure mit kalter Natronlauge und Dimethylsulfat schüttelte.

Methylierung des Tetrahydroindazol-3-carbon-säure-methylesters. Das Ausgangsmaterial wurde durch Veresterung der Hydroindazol-carbonsäure mit 5 prozent. methylalkoholischer Salzsäure gewonnen. Warzenförmig verwachsene, kurze, derbe Nadeln aus Schwerbenzin. Schmp. 120° bis 121°, Sdp.₁₃ 188°. Im allgemeinen leicht löslich.

¹⁾ Ann. Chem. 469, 67 (1929.)

0,0622 g Subst.: 8,6 ccm N (19°, 751 mm).

C₉H₁₃O₃N₂ Ber. N 15,6 Gef. N 15,6

Zur Methylierung wurde 1 Molg. Ester mit 1½ Molg. Jodmethyl und 1¼ Atg. Natrium in absolutem Methylalkohol gekocht. Nach der üblichen Aufarbeitung rektifizierte man das Reaktionsprodukt im Vakuum. Unter 14 mm Druck ging bis 190° ein leicht bewegliches Öl über; die höher siedenden Anteile erstarrten in der Vorlage und erwiesen sich als nahezu reines 1-Methylderivat. Aus dem Öl schied sich beim Impfen und längerem Stehen noch eine geringe Menge dieser Substanz aus. Das Filtrat wurde erneut rektifiziert und ging schließlich unter 14 mm Druck konstant bei 158—160° über. Bei der Verseifung lieferte es die 2-Methyl-hydroindazol-3-carbonsäure vom Schmp. 207—208°, war also das zugehörige 2-Methylderivat.

0,1218 g Subst.: 15,5 ccm N (18°, 746 mm).

C₁₀H₁₄O₃N₂ Ber. N 14,4 Gef. N 14,3

Von beiden Isomeren wurden ungefähr gleiche Mengen gewonnen.

Cyclohexanon-oxalsäure und Phenylhydrazin

Je 3 g Säure löste man in 100 ccm Alkohol, fügte das eine Mal 2 g Phenylhydrazin und 1 ccm Eisessig, das andere Mal 2,7 g salzaures Phenylhydrazin hinzu und ließ die Gemische bei Zimmertemperatur stehen. Die Reaktionsprodukte wurden versetzt und die entstandenen Säuren durch ihre ungleiche Esterifizierbarkeit getrennt.

Im ersten Versuch erhielt man 2,5 g unveresterte Säure vom Schmp. 194°, d. h. 2-Phenyl-hydroindazol-3-carbonsäure¹⁾, und 1,8 g eines Esters vom Schmp. 109—110°, der zur 1-Phenyl-3-carbonsäure gehörte.

Im zweiten Fall betrug die Menge der unveresterten Säure nur 0,5 g, wogegen 3,2 g Ester entstanden waren.

Acyl-derivate

1-Carbäthoxy-tetrahydroindazol-3-carbonsäure.
Eine alkoholische Lösung von 1 Molg. Cyclohexanon-oxalsäure und 1¼ Molg. Hydrazin-carbonsäureester, die mit zwei Tropfen

¹⁾ Ann. Chem. 453, 226 (1927).

verdünnter Salzsäure versetzt war, blieb zwei Tage bei einer Temperatur von 30.—40° stehen. Der größte Teil des Reaktionsproduktes schied sich aus; der Rest wurde durch Einengen der Mutterlauge gewonnen. Kurze, derbe, drusenförmig verwachsene Krystalle aus Alkohol. Schmp. 158,5—159,5°. Leicht löslich in Aceton und Eisessig, etwas schwerer in Alkohol, Äther und Benzol. Ausbeute: etwa 70% der Theorie.

0,1810 g Subst.: 0,2659 g CO₂, 0,0680 g H₂O.

| | | |
|---|-------------|-------|
| C ₁₁ H ₁₄ O ₄ N ₂ | Ber. C 55,4 | H 5,9 |
| | Gef. „ 55,4 | „ 5,8 |

Derselbe Körper wurde erhalten, als man die Hydroindazol-carbonsäure ungefähr 1 Stunde mit einem großen Überschuß von Chlorameisenester kochte.

Der Äthylester der Säure wurde in quantitativer Ausbeute gewonnen, als man sie mit 3 prozent. Äthylalkoholischer Salzsäure 1/2 Stunde unter Rückfluß kochte. Verfilzte Nadeln aus Alkohol. Schmp. 92—93,5°. Leicht löslich in Aceton, mäßig in Alkohol und Benzol.

0,1801 g Subst.: 11,5 ccm N (18°, 754 mm).

| | | |
|---|-------------|---------------------------|
| C ₁₃ H ₁₆ O ₄ N ₂ | Ber. N 10,5 | Gef. N 10,2 ¹⁾ |
|---|-------------|---------------------------|

Beim Kochen des Hydroindazol-carbonsäureesters mit Chlorameisensäureester entstand dieselbe Verbindung.

Auch durch Kondensation von Cyclohexanon-oxalester mit Carbäthoxy-hydrazin sollte sich die Substanz herstellen lassen, doch gelang es nicht, auf diese Weise reine Präparate zu gewinnen.

1-Acetyl-tetrahydroindazol-3-carbonsäure-methylester. Wurde durch kurzes Aufkochen des Esters mit Essigsäureanhydrid gewonnen. Monokline Prismen aus Leichtbenzin. Schmp. 77—78°; Sdp.₁₂ 182°. Im allgemeinen leicht löslich.

0,1004 g Subst.: 11,8 ccm N (19°, 751 mm).

| | | |
|---|-------------|-------------|
| C ₁₁ H ₁₄ O ₄ N ₂ | Ber. N 12,6 | Gef. N 12,7 |
|---|-------------|-------------|

Das entsprechende Derivat des Äthylesters²⁾ krystallisiert aus Alkohol in weißen Nadelchen und schmilzt bei 94°

¹⁾ Analyse von Herrn Dr. Cauer.

²⁾ Von Herrn Dr. Cauer dargestellt.

bis 95°. Sdp.₁₀ 182°. Leicht löslich in Methylalkohol und Äther, schwer in Benzol.

0,1029 g Subst.: 10,9 ccm N (18°, 754 mm).

C₁₄H₁₆O₈N₂ Ber. N 11,9 Gef. N 12,1

Aus Cyclohexanon-oxalester und Acetyl-hydrazin wurden Mischprodukte erhalten. Wendete man statt des Esters die freie Säure an, so entstand nur die Tetrahydroindazol-3-carbonsäure, auch wenn man Verseifung nach Möglichkeit ausschließen suchte, indem man beispielsweise in absolutem Methylalkohol bei Temperaturen nicht über 30° arbeitete.

o-Nitrobenzoylhydrazone der Cyclohexanon-oxalsäure. Wurde nach der früher¹⁾ gegebenen Vorschrift dargestellt. Bevor man Oxydationsversuche mit ihm anstellte, ließ man 30 prozent. Wasserstoffsuperoxyd auf Brenztraubensäure und deren *p*-Nitrophenylhydrazone, beidemal in sodaalkalischer Lösung, einwirken. Die Säure wurde, wie bekannt, zu Essigsäure und Kohlendioxyd oxydiert, das Hydrazon dagegen nicht angegriffen. Ebensowenig wurde das Hydrazon der Cyclohexanon-oxalsäure verändert. Als man aber das Superoxyd zur alkalischen Lösung der freien Säure fügte, entwickelte sich sofort unter starker Erwärmung Kohlendioxyd. Auch wenn nur die für die Bildung von 1-Keto-hexamethylen-2-carbonsäure berechnete Menge Wasserstoffsuperoxyd angewendet wurde, fand sich im Reaktionsgemisch Adipinsäure, da jene Ketosäure nach Dickmann²⁾ wenig beständig ist. Ein Überschuß von Wasserstoffsuperoxyd lieferte Adipinsäure in quantitativer Ausbeute.

1-[*o*-Nitrobenzoyl]-tetrahydroindazol. Der Schmelzpunkt dieses Körpers wurde bei der ersten Darstellung³⁾ zu 129—130°, später⁴⁾ aber zu 148—149° gefunden. Um zu prüfen, ob es sich hier etwa um verschiedene Formen der Verbindung handele, haben wir sie nochmals dargestellt. Wurde das Rohprodukt, wie das erstmal, aus absolutem Äther umkristallisiert, so blieb der Schmelzpunkt wiederum

¹⁾ Ann. Chem. 459, 238 (1927).

²⁾ Ann. Chem. 317, 98 (1901).

³⁾ Ann. Chem. 434, 309 (1923).

⁴⁾ Ann. Chem. 453, 227 (1927).

bei 129—130° konstant. Auch durch Umkristallisieren aus gewöhnlichem vergällten Alkohol ließ er sich kaum höher treiben. Krystallisierte man aber aus absolutem Alkohol um, so stieg er sofort auf 148—149°. Der niedrigere Schmelzpunkt führt also offenbar nur von geringerer Reinheit her.

Umlagerungsversuche

1-[p-Toluyl]-tetrahydroindazol. 2,5 g Hydroindazol und 3,1 g Säurechlorid erhitzte man im Ölbad auf 140° und steigerte im Laufe von 8 Stunden die Temperatur auf 200°. Das erstarrte Reaktionsprodukt wurde auf Ton abgepreßt, mit verdünnter Salzsäure verrieben und dann aus Alkohol umkristallisiert. Kurze, derbe Nadeln vom Schmp. 82—83°. Sdp.₁₄ 214—216°. Im allgemeinen leicht löslich.

0,1160 g Subst.: 11,95 ccm N (18°, 748 mm).

C₁₅H₁₆ON₂ Ber. N 11,7 Gef. N 11,7

d₄^{20.0} = 1,0816; daraus d₄^{19.1} = 1,0821. — n_a = 1,55952, n_{He} = 1,56684, n_β = 1,58349 bei 99,1%.

| | M _a | M _D | M _β —M _a |
|--|----------------|----------------|--------------------------------|
| Ber. für C ₁₅ H ₁₆ O ² N—N=C—C—N—CO | 68,61 | 69,11 | 1,64 |
| Gef. | 71,71 | 72,48 | 2,51 |
| EM | + 3,10 | + 3,92 | + 0,87 |

2-[p-Toluyl]-tetrahydroindazol. 9 g Oxymethylenecyclohexanon und 11 g p-Toluylhydrazin wurden in möglichst wenig Alkohol unter Zusatz von zwei Tropfen verdünnter Salzsäure gelöst und 1/4 Stunde auf dem Wasserbad erhitzt. Durch starkes Abkühlen brachte man das Indazol-derivat zur Ausscheidung und krystallisierte es aus Leichtbenzin um. Rhombenförmige Krystallchen vom Schmp. 64—65°. Gleichfalls im allgemeinen leicht löslich.

0,1048 g Subst.: 11,05 ccm N (19°, 747 mm).

C₁₅H₁₆ON₂ Ber. N 11,7 Gef. N 11,8

d₄^{20.8} = 1,0856; daraus d₄^{19.9} = 1,0862. — n_a = 1,55618, n_{He} = 1,56251, n_β = 1,57804 bei 99,2%.

| | M _a | M _D | M _β —M _a |
|--|----------------|----------------|--------------------------------|
| Ber. für C ₁₅ H ₁₆ O ² N—N=C—C—N—CO | 68,61 | 69,11 | 1,64 |
| Gef. | 71,09 | 71,76 | 2,29 |
| EM | + 2,48 | + 2,65 | + 0,65 |

Da die Ausbeute nur etwa 20% der Theorie betrug, untersuchte man die ursprüngliche Mutterlauge. Wir wollen hierauf nicht näher eingehen, sondern erwähnen nur, daß aus ihr größere Mengen Di-p-toluyl-furodiazol vom Schmp. 175° gewonnen wurden, das Stolle¹⁾ aus sym. Di-toluyl-hydrazin auf andere Weise dargestellt hat.

Einstündiges Erwärmen auf dem Wasserbad hielt das 2-Toluyl-derivat ohne Veränderung aus. Als man es aber 10 Minuten auf 180° erhielt, lagerte es sich vollständig in das 1-Isomere um. Dasselbe geschah bei der Destillation im Vakuum.

¹⁾ Diss. Journ. [2] 69, 877 (1904).

A3. Joh

Mitteilung aus dem Organisch-Chemischen Laboratorium der
II. Moskauer Universität (Prof. Dr. S. S. Nametkin)

Bemerkung zur Hochvakuumdestillation mit Hilfe von flüssiger Luft und aktiver Kohle

Von L. N. Lewin

(Eingegangen am 10. Februar 1930)

Die Verfahren, die eine Destillation bei zehntel und hundertstel Millimeter Quecksilberdruck ohne Anwendung von stark wirkenden Ölpumpen¹⁾ oder von Quecksilberluft²⁾ und Quecksilberdampfstahlpumpen³⁾ ermöglichen, benutzen entweder die adsorbierende Kraft der mit flüssiger Luft gekühlten Kohle (Wohl-Losanitsch)⁴⁾ oder die niedrige Tension des Kohlendioxyds bei der Temperatur der flüssigen Luft (Erdmann⁵⁾, Houben⁶⁾. Die Hochvakuumdestillation nach Bedford⁷⁾, sowie die nach Anschütz⁸⁾ stellt eine Kombination beider Verfahren dar, wobei im letzteren Falle nach dem Vorschlag von A. Mittasch und E. Kuss⁹⁾ aktive Kieselsäure als Adsorptionsmittel verwendet wird. Kraft¹⁰⁾ gibt schließlich ein Verfahren an, bei dem die Kohlensäure durch starke Lauge adsorbiert und diese durch Äther-Kohlendioxydschnee gekühlt wird.

¹⁾ Vgl. E. Fischer u. C. Haries, Ber. 35, 2158 (1902).

²⁾ S. Houben-Weyl, Methoden der organ. Chemie. 8. Aufl.
Bd. I. S. 604—609.

³⁾ Gaede, A. Ph. 46, 385 (1915); Langmuir, Ph. Rev. 8, 48
(1916); C. Dunoyer, Compt. rend. 182, 686 (1926); Chem. Zentralbl. 1926,
I, 3168; Volmer, Ber. 52, 804 (1919).

⁴⁾ Ber. 38, 4149 (1905); s. auch J. Tafel, Ber. 39, 8626 (1906).

⁵⁾ Ber. 36, 3456 (1903); Ber. 39, 192, 3626 (1906); Z. ang. 17,
620 (1904).

⁶⁾ Ber. 52, 1460 (1919).

⁷⁾ Dissertation Halle (1906).

⁸⁾ Ber. 59, 1791 (1928).

⁹⁾ Chem.-Ztg. 50, 125 (1926).

¹⁰⁾ Ber. 37, 95 (1904); auf demselben Prinzip beruht die bereits
früher von W. Körner [Ann. Chem. 137, 201 (1866); Bull. Acad. Roy.
Belg. [2] 20, 189 (1865)] vorgeschlagene Methode.

Das Kohlendioxydverfahren ist in bezug auf Schnelligkeit der Evakuierung das umständlichere und zeitraubendere, den älteren Methoden gemeinsam ist die Kompliziertheit der Apparatur, die von der bei gewöhnlicher Vakuumdestillation gebrauchten abweicht. — Während das Erdmannsche Kohlendioxydverfahren¹⁾, das den Übelstand der Nichtverhinderung des Siedeverzugs aufwies, von Houben²⁾ durch Einschaltung einer Kapillare wesentlich verbessert wurde, ist bei Wohl-Losanitsch³⁾ das Durchsaugen eines Luftstromes nicht vorausgesehen, so daß der erwähnte Übelstand auch hier vorhanden ist, denn Tonstückchen, Platin u. dgl. halten ja bekanntlich nicht lange vor. Dasselbe gilt für die andern angeführten Methoden. Wohl führt er in seinen Arbeiten öfters die Siedepunkte von Substanzen im Hochvakuum an⁴⁾, doch ist nicht ersichtlich auf welche Art die Hochvakuumdestillation vorgenommen worden ist. Es lag nun der Gedanke nahe, festzustellen, inwieweit die Hochvakuumdestillation unter Verwendung von aktiver Kohle und flüssiger Luft möglich ist, wenn die gewöhnliche Vakuumapparatur benutzt und während der Destillation ein ständiger Luftstrom durch eine Kapillare gezogen wird, wobei die Saugwirkung die tiefgekühlte Kohle selbst ausüben würde. Die in dieser Richtung hin angestellten Versuche haben zu befriedigenden Resultaten geführt. Die Vakuumapparatur bestand aus folgendem: ein Glaisenkolben vom 200 cm³ Inhalt, ein Liebigkühler von 70 cm Länge, eine Wechmarsche Vorlage (oder Vorlage nach Brühl), zwei Reagenzrohre von 20 cm Länge und 1,8 cm Durchmesser, die miteinander in Verbindung stehen und je 16 g Kohle enthalten, und zum Schluß ein gewöhnliches und ein Reiffsches Vakuummeter. Das System steht mit der Wasserstrahlpumpe in Verbindung. Es werden gewöhnliche Vakuumgummischläuche benutzt. (Wanddicke 3 mm, innerer Durchmesser 4,5 mm). Es wurde aktive Kohle von Aprikosenkernen genommen von 1—2 mm Korngröße, die vor Gebrauch 3—4 Stunden im gewöhnlichen Vakuum auf freier Flamme erhitzt wurde, wobei sich bedeutende Mengen von Wasser abschieden. Nach Evakuierung des ganzen Systems auf 15—20 mm mittels Wasserstrahlpumpe wird diese

¹⁾ Vgl. Ann. 5, S. 217. ²⁾ Vgl. Ann. 6, S. 217. ³⁾ Vgl. Ann. 4, S. 217.

⁴⁾ S. Berichte d. d. chem. G. für die Jahre 1906—1910.

abgeschaltet, und die Kohle enthaltenden Rohre in flüssige Luft getaucht, die sich in Weinholdschen Gefäßen befindet. Nach 3—4 Minuten zeigt das gewöhnliche Manometer praktisch 0 mm an, das Vakuummeter nach Mac Leod 0,2—0,1 mm an. Nach längerer Kühlung sinkt der Druck noch weiter, der niedrigste Druck, der gemessen wurde, betrug 0,026 mm. Durch die Doppelkapillare¹⁾ des Claisenkolbens perlt ein ständiger feiner Luftstrom durch die zu destillierende Flüssigkeit (ohne daß vor Ablauf von etwa 4 Stunden Druckschwankungen auftreten), die auf freier Flamme vorsichtig erhitzt wird, und bei konstantem Druck ruhig überdestilliert. Nach ungefähr 4 Stunden beginnt sich die Kohle mit Luft zu sättigen (der Druck vergrößert sich). Man nimmt nun die Kohle aus der flüssigen Luft, läßt sie auf Zimmertemperatur erwärmen, wobei die adsorbierte Luftmenge größtenteils abgegeben wird, evakuirt mit der Wasserstrahlpumpe auf 15—20 mm, wonach die Pumpe abgeschaltet wird, und nach Abkühlung der Kohle die Destillation fortgesetzt werden kann. Das gesamte Arbeitsvermögen der Kohle beträgt ungefähr 18—15 Stunden, woraufhin die Kohle durch Erhitzen im Vakuum regeneriert werden kann. Beispielshalber sind in der Tabelle I die Siedepunkte einiger Substanzen, die unter den angegebenen Bedingungen destilliert wurden, angegeben.

Tabelle I

| Substanz | Druck | Siedepunkt | Bemerkung |
|---------------------|-----------------|--------------|--|
| Glycerin . . . | 0,14 u. 0,07 mm | 136° u. 120° | 143°/0,2 mm ²⁾ und
115—116°/0,056 mm ²⁾ |
| Phenylhydrazin | 0,052 mm | 77—78° | 241° bei Atmosphärendruck |
| Benzolsulfochlorid. | 0,08 | 76—77° | 121°/10 mm |
| p-Nitrotoluol | 0,052 " | 64—65° | 108°/12 mm |

Herrn Dr. J. Tschulkoß, der mich bei der Ausführung der Versuche unterstützte hat, spreche ich auch hier meinen besten Dank aus.

¹⁾ Die Capillare muß beiderseits möglichst fein sein, anderenfalls strömt eine zu beträchtliche Luftmenge in die Apparatur, und das Hochvakuum wird nicht erreicht.

²⁾ E. Fischer, Ber. 35, 2162 (1902).

³⁾ Erdmann, Ber. 36, 8456 (1903).

Mitteilungen aus der Chem. Abt. des Deutschen Hygienischen Institutes
zu Prag

Chinolinderivate. XII 2-Phenyl-4-brom-chinolin

Von Hanns John

(Eingegangen am 10. Februar 1930)

Für die Gewinnung von weiteren 4-substituierten 2-Phenyl-chinolinen¹), bei deren Darstellung sich das 2-Phenyl-4-chlor-chinolin²) als nicht geeignet erwies, wurde das 2-Phenyl-4-brom-chinolin und das 2-Phenyl-4-jod-chinolin benötigt.

Zunächst sei das 4-Bromderivat beschrieben, das nach dem hier mitgeteilten Verfahren in fast quantitativer Ausbeute erlangt wird. Über das 2-Phenyl-4-jod-chinolin wird später berichtet werden.

Beschreibung der Versuche

16 g nach H. John³) gewonnenes, aus Chlorbenzol zweimal umkrystallisiertes, mit Äther gewaschenes, bei 110° sorgfältig getrocknetes, fein gepulvertes 2-Phenyl-4-amino-chinolin vom Schmp. 168° werden in 450 ccm konz. Schwefelsäure (D. 1,83) gelöst und die farblose, sehr stark violett fluoreszierende Lösung in Portionen in 225 ccm Wasser gegossen, wobei dafür gesorgt wird, daß dessen Temperatur 40° nicht übersteigt. Dann wird möglichst rasch auf -16° abgekühlt und unter lebhaftem Rühren eine frisch bereitete, eiskalte Lösung von 5,2 g Natriumnitrit in 30 ccm Wasser innerhalb einer halben Stunde zugetropft und hierbei die Temperatur stets unter -12° gehalten. Nun wird — bei minde-

¹) H. John, Ber. 59, 1447 (1926); dies. Journ. [2] 118, 805 (1928); 119, 44, 49, 56 (1928).

²) H. John, dies. Journ. [2] 118, 808 (1928).

³) Ber. 59, 1449 (1926).

stens — 10° — die Flüssigkeit noch 15—20 Minuten gerührt und nach dieser Zeit tropfenweise eine stark gekühlte Lösung von 18,5 g Kaliumbromid in 30 ccm Wasser und gleichzeitig in kleinen Portionen 4,5 g feinster Kupferbronze unter fortgesetztem Rühren zugesetzt. Nach 8-stündigem Stehen im Kältegemisch wird auf Zimmertemperatur ansteigen gelassen, 1 Stunde auf dem Wasserbad erwärmt, nach dem Erkalten in 3 Liter Wasser gegossen und sofort vom Kupfer abgesaugt. Das Filtrat, dem das Waschwasser zugefügt ist, wird unter Kühlung mit konz. Ammoniak im Überschuss versetzt. Nach 12-stündigem Stehen im Eisschrank wird das ausgeschiedene schwach gelbe, kristallinische Produkt gepulvert, mit Ammoniak kupferfrei, mit Wasser neutral gewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Es wiegt dann 17,6 g und schmilzt bei 81°.

Zur Reinigung wird die Substanz zunächst in trockenem, alkoholfreien Äther gelöst, diese Lösung filtriert, abgedunstet und die zurückbleibende, bei 83° schmelzende gelblichweiße Masse, die aus mikroskopisch kleinen nadelförmigen Krystallen besteht, mit etwa 500 ccm 70-prozent. Alkohol portionsweise ausgekocht. Geringes Einengen des Filtrates an der Wasserstrahlpumpe und hierauf folgendes Verweilen desselben in einer Kältemischung liefert nach Absaugen und Trocknen des Produktes im Vakuum 14,2 g weißer Nadeln vom Schmp. 89°. — Aus der Mutterlauge lassen sich noch 2—2,5 g bei 87° schmelzender, schwach gelb gefärbter Substanz gewinnen. — Umkrystallisation der Hauptmenge aus 450 ccm 70-prozent. Alkohol erhöht den Schmelzpunkt auf 91° und ergibt ein rein weißes Produkt.

0,1246 g Subst.: 5,9 ccm N (20°, 749 mm). — 0,8217 g Subst.: 0,2115 g AgBr.

| | | |
|-------------------|-------------|----------|
| $C_{15}H_{10}NBr$ | Ber. N 5,12 | Br 28,18 |
| | Gef. „ 5,82 | „ 27,97 |

Das 2-Phenyl-4-brom-chinolin löst sich leicht in Äther, absolutem Alkohol, Isopropylalkohol, Chloroform, Benzol, Chlorbenzol, Benzin, schwerer in Methylalkohol, Essigester und Petroläther.

Das Chlorhydrat bildet haarförmige, in der Hitze leicht lösliche Krystalle. Sulfat und Nitrat sind leicht löslich.

Quecksilberchlorid erzeugt in der salzauren Lösung dieser Base einen weißen Niederschlag, der aus kleinen, meist zu kugeligen Aggregaten vereinigten, schwer löslichen Nadeln besteht, Kaliumchromat gelbe monokline, oft fiedersförmig angeordnete, in der Hitze leicht lösliche Krystalle, Ferrocyankalium eine Fällung kleiner undeutlicher Krystalle. Jod-Jodkalium bewirkt in der schwefelsauren Lösung dieses Chinolinderivates Ausscheidung sehr dünner, rotvioletter, oft büschelig angeordneter, nadelförmiger Krystalle. Das Platinsalz erscheint in Form langer, gut ausgebildeter, schwer löslicher, nadelförmiger Krystalle. Das Pikrat kommt aus Alkohol in starken, meist in Bündeln vereinigten Nadeln, die bei 169 bis 170° schmelzen.

Mitteilung aus dem Laboratorium für Organ. Chemie der Universität
Uppsala (Prof. Dr. L. Rånberg)

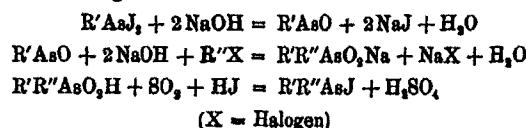
Über *unsymm.*-Dialkylarsylverbindungen¹⁾

Von Nils Wigren

(Eingegangen am 27. Februar 1930)

In einer früheren Mitteilung²⁾ habe ich über die Darstellung von einigen Diäthylarsylverbindungen berichtet. Es hat sich später herausgestellt, daß durch die dabei angewandten Methoden auch *unsymm.*-Dialkylarsylverbindungen verhältnismäßig bequem zugänglich geworden sind.

Als Ausgangsmaterial dienten Monoalkyldijodarsine, die in wäßrig-alkoholischer Lösung mit Alkali und Alkylhalogeniden behandelt wurden. Die Reaktion wurde durch Kochen unter Rückfluß auf dem Wasserbade beschleunigt. Nach Verdampfen des Alkohols wurden die *unsymm.*-Dialkyljodide durch Ansäuern mit Salzsäure und Einleiten von Schwefelkohlenstoff isoliert. Der Vorgang läßt sich durch die folgenden Gleichungen darstellen:



Hierbei sind teils das schon bekannte Methyläthylarsyljodid³⁾, teils das Methylpropylarsyljodid und das Äthylpropylarsyljodid neu dargestellt.

Diese Körperfamilie stellt ein ausgezeichnetes Ausgangsmaterial für die Gewinnung anderer *unsymm.*-Dialkylarsylverbindungen dar.

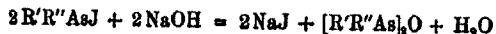
¹⁾ Im folgenden wird das Radikal $\begin{array}{c} R' \\ | \\ R'' \searrow As \end{array}$ Dialkylarsyl benannt.

²⁾ Ann. Chem. 437, 285 (1924).

³⁾ Burrows u. Turner, Journ. Chem. Soc. London 119, 428 (1921).

Werden die Jodide der Reduktion mit verkupfertem Zink und Salzsäure in alkoholischer Lösung unterworfen, gelangt man zu *unsymm.-Dialkylarsinen*.

Bei Behandlung der Jodide mit starker Natronlauge entstehen die entsprechenden Bis-[*unsymm.-Dialkylarsyl*]-oxyde:



Durch Einwirkung von Wasserstoffperoxyd werden die Jodide sehr glatt und in guter Ausbeute zu *unsymm.-Dialkylarsinsäuren* oxydiert:



Bisher sind meines Wissens nur zwei *unsymm.-Dialkylarsinsäuren* bekannt: die von Quick und Adams¹⁾ hergestellte n-Propyl-n-butylarsinsäure und die von Guerbet²⁾ gewonnene Methyläthylarsinsäure.

Die Darstellungsmethoden dieser Säuren beruhen wie die oben erwähnte auf ein von Auger³⁾ benutztes Verfahren zur Darstellung der Kakodylsäure, das eine Erweiterung der „Meyerschen Reaktion“⁴⁾ bedeutet.

Hinsichtlich der Einzelheiten dieser Methoden sei auf die Originalliteratur hingewiesen. Hier sei nur noch bemerkt, daß die von Guerbet dargestellte Methyläthylarsinsäure, über welche analytische Angaben fehlen, anscheinend nicht völlig rein war, da sie „einen starken, unangenehmen und Kopfschmerzen verursachenden Geruch“ besaß, während die von mir dargestellte Methyläthylarsinsäure, deren Reinheit durch Analyse festgestellt worden ist, völlig geruchlos war.

Bei der Oxydation der Dialkylarsyljodide mit Salpetersäure entstehen zufolge des amphoteren Charakters der Dialkylarsinsäuren nicht die freien Säuren, sondern sehr beständige Nitrate davon, R'R''AsO₂H, HNO₃.

Die Untersuchungen werden fortgesetzt.

Beschreibung der Versuche

I. Analytisches

Die Arsenbestimmungen wurden nach der trefflichen Methode von Ramberg und Sjöström⁵⁾ ausgeführt.

¹⁾ Journ. Amer. Chem. Soc. 44, 805 (1922).

²⁾ Compt. rend. 182, 688 (1926).

³⁾ Compt. rend. 137, 925 (1903).

⁴⁾ Ber. 16, 1440 (1880).

⁵⁾ Arsenikkommissionens Betänkande, Bil. 8 (1917); vgl. auch Ann. Chem., a. a. O.

Wenn gewisse flüchtige Substanzen, wie Arsine und Arsyde, vorlagen, wurde diese Methode zweckmäßig mit einem von Maillard¹⁾ angegebenen Verfahren kombiniert.

Zur Ermittlung des Jodgehalts in den Dialkylarsyljodiden wird die zu analysierende Substanz in etwa 100 ccm absolutem Alkohol gelöst, mit einigen ccm verdünnter Salpetersäure versetzt und dann eine überschüssige alkoholische Lösung von Silbernitrat hinzugegeben. Nach Stehen auf dem kochenden Wasserbade, bis sich das ausgeschiedene Silberjodid zusammengeballt hat, wird nach dem Erkalten das Halogensilber in einen Porzellantiegel mit Filterboden gespült. Man wäscht mehrfach mit Alkohol aus, um wasserunlösliche Nebenprodukte zu entfernen, darauf mit heißem, schwach salpetersaurem Wasser, wieder mit Alkohol und schließlich mit Äther. Der Tiegel wird im Trockenschrank bei 100° zur Gewichtskonstanz gebracht.

Bei der Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff erwies sich die Methode von Ter Meulen und Heslinga²⁾ als gut brauchbar, besonders in der von Orthner und Reichel³⁾ modifizierten Form.

Die Schmelzpunktsbestimmungen sind in einem Thieleischen Apparat ausgeführt worden, der mit zwei seitlichen Ansätzen zur bequemen Einführung der Substanz versehen war. Zur Korrektur wurden gleichzeitig mit der zu untersuchenden Probe Substanzen eingebracht, deren Schmelzpunkte genau bekannt waren und sich in der Nähe von dem der Probe befanden.⁴⁾

II. Unsymm.-Dialkylarsyljodide

Methyläthylarsyljodid

Methode I. 18,2 g Methylarsenoxyd und 10,1 g NaOH wurden in 80 ccm Wasser und 80 ccm 95 prozent Alkohol gelöst. Nach Abkühlung auf Zimmertemperatur wurden 20 g Äthyljodid hinzugebracht und das Gemisch 6 Stunden unter Rückfluß auf dem Wasserbade im

¹⁾ Bull. Soc. Chim. 25, 192 (1919).

²⁾ Neue Methoden der organ.-chem. Analyse, Leipzig 1927.

³⁾ Org.-chem. Praktikum, Berlin 1929.

⁴⁾ In diesem Apparat habe ich für die Diäthylarsinsäure den Schmp. 186—187° gefunden (mithin ist der von mir a. a. O. angeführte Wert 188—184° zu streichen).

Sieden gehalten. Nach Abdestillieren des Alkohols wurde mit konz. Salzsäure neutralisiert und mit überschüssigen 20 ccm Salzsäure versetzt. Beim Einleiten von Schwefeldioxyd schied sich das Methyläthylarsyljodid als schwarzbraune Flüssigkeit ab. Es wurde im Scheide-trichter mehrmals mit Wasser gewaschen und mit Chlortcalcium getrocknet. Nach zweimaliger Vakuumdestillation wurde es rein erhalten.

Methode II. Im Laufe der Versuche erwies es sich als zweckmäßiger, von Äthyldijordarsin auszugehen, das durch die Methode von McKenzie und Wood¹⁾ bequem zugänglich geworden ist. Das Verfahren gestaltete sich folgendermaßen: 225 g $C_3H_6AsJ_3$ (0,63 Mol) wurden zu einem Gemisch von 255 ccm 10 n-NaOH und 300 ccm 95 prozent. Alkohol hinzugegeben und portionsweise mit 108 g Methyljodid (20% Überschuß) im Laufe von 6 Stunden versetzt. Nach 6 stündigem Erhitzen auf dem Wasserbade unter Rückfluß wurde der Alkohol verjagt (Ventilator). Zum Auflösen etwa ausgeschiedener Salze wurde mit Wasser verdünnt, dann mit konz. Salzsäure angesäuert und weitere 300 ccm Salzsäure hinzugefügt. Durch zweistündiges Einleiten eines kräftigen Stromes von SO_2 wird das Arsyljodid ausgeschieden und wie vorher getrocknet und gereinigt. Ausbeute 90—95% der Theorie (Rohprodukt).

Methyläthylarsyljodid bildet eine ölige, goldgelbe Flüssigkeit, die heftige Reizwirkung auf die Schleimhäute der Augen und der Nase besitzt. Sdp. 57° bei 10 mm; 61° bei 11 mm; 65° bei 18 mm; 69—70° bei 16 mm. Unlöslich in Wasser, löslich in organischen Solvenzien.

0,1656 g Subst.: 0,0901 g CO_2 , 0,0482 g H_2O (Liebig). — 0,1845 g Subst. verbrauchten 15,03 ccm 0,09922-n $KBrO_3$. — 0,2149 g Subst.: 0,2046 g AgJ.

| | | | | |
|-------------|--------------|--------|----------|---------|
| C_3H_6AsJ | Ber. C 14,64 | H 3,28 | As 80,48 | J 51,61 |
| | Gef. „ 14,84 | „ 3,26 | „ 80,29 | „ 51,46 |

Methylpropylarsyljodid

Als Ausgangsmaterial diente Methyldijodarsin, das in völlig analoger Weise wie Äthyldijodarsin gewonnen wurde, indem man an Stelle des Äthyljodids Methyljodid anwendet.²⁾

283 g CH_3AsJ_3 (0,82 Mol), 400 ccm Alkohol, 330 ccm 10 n-NaOH und 168 g (n)-Propyljodid (20% Überschuß) wurden ver-

¹⁾ Journ. Chem. Soc. London 117, 406 (1900).

²⁾ Vgl. auch Burrows u. Turner, a. a. O.

mischt und 24 Stunden auf dem Wasserbade gekocht. Die Isolierung des Methylpropylarsyljodids erfolgte analog derjenigen des Methyläthylarsyljodids. Nach dreimaliger Vakuumdestillation ist es völlig rein. Sdp. 73—74° bei 9 mm; ist dem beschriebenen Homologen sehr ähnlich.

0,0744 g Subst. verbrauchten 11,47 ccm n/20-KBrO₅. — 0,2010 g Subst.: 0,1824 g AgJ.

| | | |
|------------------------------------|---------------|----------|
| C ₄ H ₁₀ AsJ | Ber. As 28,84 | J 48,82 |
| | Gef. „ 28,89 | „ 49,05. |

Äthylpropylarsyljodid

125 g C₃H₆AsJ₃ (0,85 Mol.), 175 ccm Alkohol, 140 ccm 10 n-NaOH und 52 g (n)-Propylbromid (20% Überschuss) wurden vermischt und 30 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Das Äthylpropylarsyljodid wurde dann in üblicher Weise ausgeschieden und gereinigt. Nach zweimaliger Vakuumdestillation wurde das Jodid analysenrein erhalten. Sdp. 83° bei 8 mm; 92—93° bei 12 mm; gleicht seinen Homologen sehr, hat jedoch geringere Reizwirkung.

0,1189 g Subst. verbrauchten 16,54 ccm n/20-KBrO₅. — 0,2260 g Subst.: 0,1945 g AgJ.

| | | |
|------------------------------------|---------------|---------|
| C ₅ H ₁₀ AsJ | Ber. As 27,36 | J 46,88 |
| | Gef. „ 27,21 | „ 46,52 |

III. Darstellung der unsymm.-Dialkylarsine

Diese Verbindungen sind durch Reduktion der entsprechenden unsymm.-Dialkylarsyljodide in alkoholischer Lösung mit verkupfertem Zink und konz. Salzsäure erhalten worden. Hierbei wurde derselbe Apparat und dieselbe allgemeine Arbeitsweise verwendet, wie im Falle des Diäthylarsins.¹⁾

Nach diesem Verfahren wurden die beiden nachstehenden Körper dargestellt. Sie sind farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeiten unlöslich in Wasser, löslich in organischen Lösungsmitteln.

¹⁾ a. a. O.

Zum Zweck der Analyse wurden die Arsine in langhalsige, mit Kohlendioxyd gefüllte Kugelchen hingehoben, die sofort zugeschmolzen wurden. Die Mol.-Gew.-Bestimmungen wurden nach Meyer in einem mit Stickstoff gefüllten Apparat ausgeführt.

Methyläthylarsin

Entzündet sich momentan an der Luft bei Zimmertemperatur.

| |
|---|
| Sdp. 71° bei 770 mm (Methode von Smith-Menzies) ¹⁾ . |
| 0,1089 g verdrängten 29,70 ccm Stickstoff bei 17° bei 224 mm. |
| I. 0,0908 g verbrauchten 80,00 ccm n/20-KBrO ₃ . |
| II. 0,0845 g " 21,45 " " |
| C ₂ H ₅ As Ber. Mol.-Gew. 120,0 As 62,45 |
| Gef. " 115,0 " I. 61,92, II. 62,82 |

Methylpropylarsin

Entzündet sich nicht an der Luft bei Zimmertemperatur; wird jedoch momentan oxydiert.

| |
|--|
| Sdp. 98° bei 749 mm (Methode von Siwoloboff). ²⁾ |
| " 101° " 754 " (" " Smith-Menzies). |
| 0,0767 g verdrängten 14,60 ccm Stickstoff bei 18° und 708 mm. |
| 0,0618 g verbrauchten 18,20 ccm n/20-KBrO ₃ . |
| C ₃ H ₇ As Ber. Mol.-Gew. 134,1 As 55,92 |
| Gef. " 134,7 " 55,64 |

IV. Darstellung der Bis-[*unsymm.-Dialkylarsyl*]-oxyde

Die unsymm.-Dialkylarsyljodide wurden mit 10 n-NaOH in geringem Überschuß unter Kühlung (tießendes Leitungswasser) gut durchgeschüttelt, bis die gelbe Farbe des Jodids völlig verschwunden war. Die Reaktion erfolgte unter starker Wärmeentwicklung; das abgeschiedene Oxyd bildete im Scheide-trichter die obere Schicht. Es wurde abgehoben, über Chlorcalcium getrocknet und der Vakuumdestillation unter Durchleitern von Kohlendioxyd unterworfen. Die Ausbeuten waren nahezu quantitativ.

¹⁾ Journ. Amer. Chem. Soc. 32, 897 (1910).

²⁾ Ber. 19, 795 (1886).

Die Oxyde sind farblose Öle, von widerlichem Geruch, die sich bei Luftzutritt rasch unter Abscheidung farbloser Krystalle oxydieren.

Nach diesem Verfahren sind die anschließend aufgezählten Oxyde erhalten worden.

Bis-[methyläthylarsyl]-oxyd

Sdp. 67—68° bei 8 mm; 70—71° bei 10 mm; 80—81° bei 15 mm.

I. 0,0706 g verbrauchten 22,14 ccm n/20-KBrO₃.

II. 0,0848 g " 26,65 " "

C₆H₁₀OAs₂ Ber. As 59,01 Gef. As I. 58,77, II. 58,89

Bis-[methylpropylarsyl]-oxyd

Sdp. 96° bei 9 mm.

0,0897 g verbrauchten 19,65 ccm n/20-KBrO₃.

C₈H₁₀OAs₂ Ber. As 58,15 Gef. As 58,88

Bis-[äthylpropylarsyl]-oxyd

Sdp. 117—118° bei 8 mm; 120° bei 11 mm.

0,0525 g verbrauchten 18,46 ccm n/20-KBrO₃.

C₁₀H₁₄OAs₂ Ber. As 48,84 Gef. As 48,05

V. Darstellung der unsymm. Dialkylarsinsäuren

Die Jodide wurden mit Wasser (30 ccm Wasser auf 0,1 Mol. Jodid) in einem von Eis umgebenen weithalsigen Kolben überschichtet. Die berechnete Menge wurde mit dem gleichen Volumen Wasser verdünntes 30 prozent. Wasserstoffperoxyd unter Turbinieren langsam zugetropft. Die Reaktion setzte sofort unter starker Erwärmung ein. Nach Hinzugabe des Wasserstoffperoxyds wurde das häufig in Form einer halbfüssigen Masse ausgeschiedene Jod sofort abgetrennt, die wäßrige Lösung zweimal im Scheide-trichter mit Äther durchgeschüttelt und auf dem Wasserbade so weit als möglich eingeengt. Die fast farblose ölige Flüssigkeit erstarrte beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse, die nach Zerkleinerung im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet wurde. Beim Einhalten dieser Bedingungen wurden die Säuren nach zweimaliger

Umkristallisation aus Aceton völlig rein. Die Ausbeute an Rohprodukt beträgt 85—90% der Theorie. Die Säuren kristallisieren in farblosen Tafeln mit rhombischem Umriß.

Spielend löslich in Wasser; leicht in Alkohol, heißem Benzol und heißem Aceton; weniger in kaltem Benzol und kaltem Aceton, kaum in Äther. Sie lassen sich als einbasische Säuren bei Anwendung von Phenolphthalein oder Thymolphthalein als Indicator scharf titrieren.

Ebenso wie die Kakodylsäure und die Diäthylarsinsäure zeigen sie amphoteren Charakter, indem sie außer ihren sauren auch basische Eigenschaften besitzen; so können sie nicht aus den Jodiden durch Oxydation mit Salpetersäure gewonnen werden, an Stelle der freien Säuren entstehen, wie früher erwähnt, sehr beständige Nitrate davon. (Zur Zeit ist nur noch das Nitrat der Äthylpropylarsinsäure krystallinisch erhalten worden.)

Die Silbersalze ließen sich darstellen durch Behandeln der Säuren 5—6 Stunden auf dem Wasserbade mit überschüssigem frisch gefülltem Silberoxyd. Nach Abfiltrieren von ungelöstem Silberoxyd wurde das Filtrat im Vakuum über Schwefelsäure bis zur beginnenden Krystallisation abgedampft und dann mit Alkohol versetzt. Auf Zusatz von Äther schied sich das Silbersalz als weiße, voluminöse Masse aus. Es wurde abgesaugt und mit Äther gewaschen.

Die im Vakuum über Schwefelsäure bei Lichtabschluß getrockneten Silbersalze stellen weiße, asbestähnliche Massen dar, die aus sehr feinen, dicht verfilzten Nadeln bestehen. Leicht löslich in Wasser, weniger in Alkohol. Von Licht und Wärme werden sie zersetzt.

Nach den eben erwähnten Methoden sind die folgenden Verbindungen dargestellt.

Methyläthylarsinsäure

Schmp. 122—123°.¹⁾ Sie unterscheidet sich von ihren Nachbarhomologen, der Kakodylsäure und der Diäthylarsinsäure, und von den anderen Dialkylarsinsäuren durch größere

¹⁾ Guerbet, a. a. O., hat 120—121°.

Hygroskopizität: so zerfließt sie an feuchter Luft in wenigen Minuten.

0,2786 g verbrauchten bei Titration 15,88 ccm 0,1190 n-NaOH. — I. 0,0414 g gaben 0,0857 g CO₂ (H₂O verloren). — II. 0,0746 g Subst.: 0,0640 g CO₂ und 0,0897 g H₂O.

I. 0,0885 g Subst. verbrauchten 28,18 ccm n/20-KBrO₃. — II. 0,0686 g Subst. verbrauchten 18,07 ccm n/20-KBrO₃.

| | | | | |
|---|---------------------|-------------|--------|----------|
| C ₈ H ₉ O ₃ As | Ber. Äq.-Gew. 152,0 | C 28,68 | H 5,97 | As 49,80 |
| Gef. „ | 151,1 | I. „ 28,52 | “ — | „ 49,08 |
| | | II. „ 28,40 | “ 5,96 | „ 49,86 |

Das Silbersalz ergab bei der Analyse folgende Werte:

0,1246 g Subst. verbrauchten 19,15 ccm n/20-KBrO₃.
0,2012 g Subst.: 0,0840 g Ag (im Porzellantiegel gegläüht).

| | | |
|---|---------------|----------|
| C ₈ H ₉ O ₃ AsAg | Ber. As 28,95 | Ag 41,67 |
| Gef. „ | 28,80 | “ 41,75 |

Methylpropylarsinsäure

Schmp. 118—119°.

0,2889 g Subst. verbrauchten bei Titration 18,83 ccm 0,0768 n-Ba(OH)₄. — 0,0453 g Subst.: 0,0480 g CO₂, 0,0275 g H₂O. — 0,0762 g verbrauchten 18,83 ccm n/20-KBrO₃.

| | | | | |
|--|---------------------|---------|--------|----------|
| C ₄ H ₁₁ O ₃ As | Ber. Äq.-Gew. 168,1 | C 28,91 | H 6,68 | As 45,14 |
| Gef. „ | 165,2 | “ 28,90 | “ 6,79 | “ 45,08 |

Das Silbersalz ergab bei der Analyse folgende Werte:

0,1881 g Subst. verbrauchten 20,12 ccm n/20-KBrO₃. — 0,1626 g Subst.: 0,0646 g Ag.

| | | |
|--|---------------|----------|
| C ₄ H ₁₀ O ₃ AsAg | Ber. As 27,47 | Ag 89,58 |
| Gef. „ | 27,80 | “ 89,78 |

Aethylpropylarsinsäure

Schmp. 119—120°.

0,2200 g Subst. verbrauchten bei Titration 0,0768 n-Ba(OH)₄. — I. 0,0359 g Subst.: 0,0488 g CO₂, 0,0226 g H₂O. — II. 0,0414 g Subst.: 0,0504 g CO₂, 0,0261 g H₂O. — 0,1226 g Subst. verbrauchten 27,27 ccm n/20-KBrO₃.

| | | | | |
|--|---------------------|-------------|--------|----------|
| C ₆ H ₁₃ O ₃ As | Ber. Äq.-Gew. 180,1 | C 33,32 | H 7,28 | As 41,68 |
| Gef. „ | 179,5 | I. „ 33,27 | “ 7,05 | “ 41,68 |
| | | II. „ 33,20 | “ 7,05 | “ 41,68 |

Das Nitrat wird durch Umkristallisieren aus Alkohol gereinigt. Kleine farblose Nadeln vom Schmp. 54°.

0,1984 g Subst. verbrauchten bei Titration 21,31 ccm 0,0768 n-Ba(OH)₂. — 0,1220 g Subst. verbrauchten 19,97 ccm n/20-KBrO₃.

| | | |
|---|---------------------|----------|
| C ₆ H ₁₄ O ₆ NAs | Ber. Åq.-Gew. 121,5 | As 80,84 |
| | Gef. " 121,2 | " 80,68 |

Das Silbersalz ergab bei der Analyse folgende Werte:

0,1892 g Subst. verbrauchten 19,25 ccm n/20-KBrO₃. — 0,1959 g Subst.: 0,0740 g Ag.

| | | |
|--|---------------|----------|
| C ₆ H ₁₂ O ₃ AsAg | Ber. As 26,12 | Ag 87,60 |
| | Gef. " 25,92 | " 87,77 |

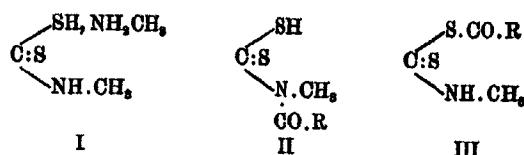
Mitteilung aus dem Pharmazeutischen Institut der Universität Berlin

Zur Kenntnis der Dithiocarbaminsäuren

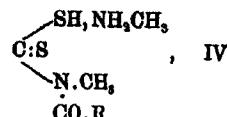
Von Kurt Bodendorf

(Eingegangen am 4. März 1930)

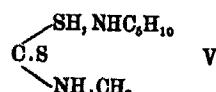
Methyl-dithiocarbaminsaures Methylamin (I) liefert bei der Acetylierung ein Acetylprodukt der Formel $C_4H_7ONS_2$; bei der Benzoylierung entsteht eine analoge Benzoylverbindung der Formel $C_9H_9ONS_2$. Beide Produkte sind ziemlich unbeständig und zersetzen sich schon bei längerem Aufbewahren, schnell beim Erwärmen. Für diese Verbindungen kommen die Formeln II oder III in Betracht:



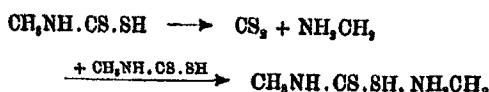
Eine Verbindung der Formel II müßte zufolge ihrer HS-Gruppe saure Eigenschaften besitzen. Bei der Einwirkung von benzolischer Methylaminlösung auf die benzolische Lösung der Acylverbindungen werden jedoch nicht die N-acylierten Methylamin-salze (IV)



sondern das methyl-dithiocarbaminsaure Methylamin (I) erhalten; bei der Einwirkung von Piperidin entsteht das entsprechende Piperidinsalz (V):



Mit Anilin erhält man jedoch nicht das erwartete Anilinsalz, sondern das Methylaminsalz (I). Dies hängt wohl damit zusammen, daß das Anilin für die Salzbildung zu schwach basisch ist; die freie Methyl-dithiocarbaminsäure ist unbeständig und zerfällt unter Bildung des Methylaminsalzes:



Daß nicht etwa mit der Salzbildung eine Abspaltung der Acylreste einhergeht, ergibt sich daraus, daß die Abscheidung des Reaktionsproduktes erst nach einiger Zeit unter vorhergehender Erwärmung erfolgt, während bei einer Neutralisation (gemäß Formel II) die Salzbildung sofort eintreten müßte. Es kann daher, zumal auch aus Gründen der Analogie zu der Umsetzung mit Jodmethyl¹⁾ die Formel III als sichergestellt gelten. Die Verbindungen sind demnach als gemischte Säureanhydride zwischen Methyl-dithiocarbaminsäure und Essigsäure bzw. Benzoesäure aufzufassen. Damit wird die Unbeständigkeit der Verbindungen und der langsame Verlauf der Einwirkung von Aminen erklärlieh.

Der Verlauf der Zersetzung wurde bei der Benzoylverbindung (III, R=C₆H₅) weiter verfolgt. Beim langsamen Erhitzen der Verbindung setzt während des Schmelzens spontane Zersetzung unter lebhafter Gasentwicklung ein, wobei ein stechender Senfölgeruch auftritt. Der hinterbleibende zähe Sirup erstarrt nach dem Erkalten zu einem strahligen Krystallkuchen und erweist sich als N-Methyl-benzamid. Bei einfacherem Zerfall nach dem Schema:



bleibt die Entstehung von Senföl unerklärt; man muß daher annehmen, daß der Zerfall ganz oder wenigstens zum Teil in folgendem Sinne verläuft:



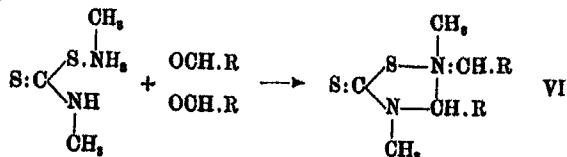
¹⁾ Delépine, Compt. rend. 134, 714 (1921); Bull. soc. chim. France [8] 27, 812 (1902); v. Braun, Ber. 35, 8868 (1902).

wobei sekundär, wie H. L. Wheeler und H. F. Merriam¹⁾ gezeigt haben, Methylsensöl und Thiobenzoësäure reagieren:



Versuche, diese acylierten Verbindungen weiterhin am Stickstoff zu acylieren, verliefen ergebnislos, da infolge der Instabilität dieser Verbindungen nur verschiedenartige, nicht definierte Zersetzungprodukte erhalten wurden.

Methyl-dithiocarbamineaures Methylamin läßt sich mit Aldehyden zu 1,2,4-Thiodiazolderivaten kondensieren nach dem Schema:



Mit Formaldehyd erhält man dabei 2,4-Dimethyl-2-methylen-carbothialdin (VI, R=H) vom Schmp. 106—107°. Nach Delépine²⁾ soll die gleiche Substanz aus Trimethyl-trimethylen-triamin ($\text{CH}_3\text{N:CH}_2$)₃ und Schwefelkohlenstoff entstehen, es wird jedoch der Schmp. 96° angegeben. Mit Benzaldehyd erhält man 2,4-Dimethyl-3-phenyl-2-benzyliden-carbothialdin (VI, R= C_6H_5) vom Schmp. 159—160°³⁾. Versuche, durch Kondensation von methyl-dithiocarbaminsaurem Methylamin mit Benzoyl-aceton zu einem bicyclischen System zu gelangen, schlugen fehl und ergaben nur das von C. Beyer⁴⁾ beschriebene Benzoylaceton-methylimid.

Einhorn⁵⁾ hatte gezeigt, daß N-Methylol-säureamide unter dem Einfluß von Mineralsäuren mit Verbindungen, die reaktionsfähigen Wasserstoffatome enthalten, unter Wasseraustritt reagieren. Es zeigt sich, daß Methyl-dithiocarbaminsäure in gleicher Weise zu reagieren vermag, obwohl die freie Säure

¹⁾ Journ. Amer. Chem. Soc. 23, 288 (1901).

²⁾ Bull. soc. chim. France [8] 15, 891 (1896).

³⁾ Nach Franz. Pat. Nr. 617003 (Chem. Zentralbl. 1928, I, 2185) soll eine Substanz dieser Zusammensetzung mit dem Schmp. 180° unmittelbar aus den Komponenten entstehen.

⁴⁾ Ber. 24, 1662 (1891).

⁵⁾ Ann. Chem. 343, 207 (1905).

nicht beständig ist. Versetzt man eine alkoholische Lösung von methyl-dithiocarbaminsaurem Methylamin und N-Methylolbenzamid mit Salzsäure, so erhält man (N-Benzoyl-amino-methyl)-N-methyl-dithiourethan (VII):



Versuchsteil

N-Methyl-dithiocarbaminsaures Methylamin (I)

Zu 10 g 45 prozent. Methylaminlösung wurden nach und nach 15 g Schwefelkohlenstoff gegeben; unter lebhafter Erwärmung und Auftreten weißer Nebel wird die Mischung homogen. Die Heftigkeit der Reaktion wird durch gelegentliches Eintauchen in kaltes Wasser gemildert. Das Reaktionsprodukt riecht scharf nach Senföl und schwach nach Schwefelwasserstoff. Beim Erkalten beginnt die Mischung an der Oberfläche zu krystallisieren und erstarrt schließlich zu einem festen Brei. Dieser wird scharf abgesaugt, mit Aceton-Äther (3 + 1) gewaschen und im Vakuum über P_2O_5 und KOH getrocknet; Ausbeute 9 g (96% der Theorie). Das Salz ist leicht löslich in Wasser und Alkohol, weniger in Aceton, kaum löslich in Chloroform, Benzol, Essigester; unlöslich in Äther. Aus Alkohol + Äther gut ausgebildete Nadeln, Schmelzpunkt unscharf 110—119° unter Zersetzung und Gasentwicklung; im evakuierten und zugeschmolzenen Röhrchen Schmp. 114—115° (Zers.).

0,1877 g Subst.: 0,1814 g CO_2 , 0,1263 g H_2O . — 0,1255 g Subst.: 21,8 ccm N (19°, 762 mm). — 0,1232 g Subst.: 0,4152 g BaSO_4 .

| | | | | |
|---|-------------|-------|--------|---------|
| $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}_2\text{S}_2$ | Ber. C 26,0 | H 7,8 | N 20,8 | S 46,4 |
| | Gef. „ 26,3 | „ 7,5 | „ 20,4 | „ 46,2. |

N-Methyl-S-acetyl-dithio-carbaminsäure (III, R=CH₃)

4 g methyl-dithiocarbaminsaures Methylamin wurden mit 8 g Essigsäureanhydrid übergossen; unter lebhafter Erwärmung geht die Substanz in Lösung. Nach 10 Minuten wurde in Eis abgekühlt, wobei ein Teil des Reaktionsproduktes auskristallisiert; der Rest wurde durch Fällen mit Eiswasser gewonnen.

Das Rohprodukt wurde scharf abgesaugt, mit Wasser gewaschen und im Vakuum über P_2O_5 und KOH getrocknet. Ausbeute 3,8 g. Das Acetylprodukt ist besonders in unreinem Zustande sehr leicht zersetzblich; beim Erwärmen zerfällt es sofort. Zur Reinigung wurde es daher bei 25° in wenig Benzol gelöst und vorsichtig mit Petroläther ausgefällt. Man erhält dabei weiße Nadeln, die nach mehrmaligem Umreinigen bei 69° schmelzen (unter Zersetzung).

0,1521 g Subst.: 0,1798 g CO_2 , 0,0652 g H_2O . — 0,1524 g Subst.: 12,8 ccm N (19°, 759 mm). — 0,2809 g Subst.: 0,7178 g $BaSO_4$.

| | | | | |
|---------------|-------------|-------|-------|---------|
| $C_4H_7ONS_2$ | Ber. C 32,3 | H 4,7 | N 9,4 | S 43,0 |
| Gef. „ | 82,3 | „ 4,8 | „ 9,4 | „ 42,7. |

Umsetzung der Acetylverbindung mit Aminen

a) Methylamin. 1 g der Acetylverbindung (1 Mol) wurde in 10 ccm Benzol + 5 ccm Ligroin gelöst und mit einer Lösung von 0,4 g Methylamin (2 Mol) in wenig Benzol versetzt; nach kurzer Zeit wird die Mischung unter Erwärmung trübe und scheidet beim Abkühlen weiße Nadeln ab. Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt mit methyl-dithiocarbaminsaurem Methylamin 109—112°.

b) Piperidin. 2 g der Acetylverbindung (1 Mol) wurden in 20 ccm Benzol + 10 ccm Ligroin gelöst und mit 2,8 g Piperidin (2 Mol) versetzt; die Reaktion verlief wie bei a. Die erhaltenen Nadeln zeigten nach dem Umkristallisieren aus Alkohol-Äther den Schmp. 111—113° (unscharf unter Zersetzung).

0,1838 g Subst.: 17,1 ccm N (24°, 756 mm). — 0,2100 g Subst.: 0,5094 g $BaSO_4$.

| | | | | |
|-------------------|-------------|--------|-------------|---------|
| $C_7H_{14}N_2S_2$ | Ber. N 14,6 | S 88,5 | Gef. N 14,6 | S 88,8. |
|-------------------|-------------|--------|-------------|---------|

c) Anilin. 1,5 g der Acetylverbindung (1 Mol) wurden in 20 ccm Benzol + 10 ccm Ligroin gelöst und mit 1,9 g Anilin (2 Mol) versetzt. Verlauf der Reaktion und Reaktionsprodukt wie bei a.

0,1124 g Subst.: 19,5 ccm N (19°, 762 mm).

| | | | |
|-------------------|-------------|-------------------|-------------|
| $C_8H_{10}N_2S_2$ | Ber. N 20,3 | $C_8H_{11}N_2S_2$ | Ber. N 14,0 |
| Gef. „ | 20,4. | | |

N-Methyl-S-benzoyl-dithiocarbaminsäure (III, R=C₆H₅)

a) 5 g methyl-dithiocarbaminsaures Methylamin wurden in 20 ccm Eiswasser gelöst, mit 12 g 15 proz. Natronlauge versetzt und mit 6 g Benzoylchlorid stark geschüttelt. Die Reaktions-temperatur wurde durch Zusatz von Eis bei etwa 0° gehalten. In dem Reaktionsgemisch scheidet sich während des Schüttelns ein dicker, gelber Krystallbrei ab, der schließlich auf der Nutsche scharf abgesaugt und mehrfach mit Wasser gewaschen wurde. Nach dem Trocknen im Vakuum über P₂O₅ und KOH 4,5 g Rohprodukt. Die Benzoylverbindung ist etwas beständiger als die Acetylverbindung, doch tritt bei erhöhter Temperatur auch schnell Zersetzung ein. Die Substanz wurde daher durch Lösen in Benzol und vorsichtiges Ausfällen mit Petroläther mehrmals umgereinigt und bildete dann lange weiße Nadeln vom Schmp. 91°. In reinem Zustande ist die Substanz längere Zeit unverändert haltbar.

b) 5 g methyl-dithiocarbaminsaures Methylamin wurden in 30 ccm Alkohol gelöst und unter Eiskühlung mit 6 g Benzoylchlorid versetzt. Dabei fällt die Benzoylverbindung fast momentan in gut ausgebildeten gelblichen Nadeln aus. Nach Waschen mit Alkohol und Trocknen wie bei a) 5,5 g Rohprodukt.

0,1168 g Subst.: 0,2178 g CO₂, 0,0441 g H₂O. — 0,1438 g Subst.: 7,8 ccm N (22°, 767 mm). — 0,1084 g Subst.: 0,2289 g BaSO₄.

| | | | | |
|---|-------------|-------|---------|--------|
| C ₉ H ₁₀ ONS ₂ | Ber. C 51,1 | H 4,3 | N 6,6 | S 80,4 |
| Gef. „ 50,9 | „ 4,2 | „ 6,4 | „ 80,4. | |

Umsetzung der Benzoylverbindung mit Aminen

Die Umsetzung würde in gleicher Weise wie bei der Acetylverbindung mit Methylamin, Piperidin und Anilin ausgeführt. Die Reaktion verläuft in der dort beschriebenen Weise, die Reaktionsprodukte sind identisch.

Piperidinsalz: 0,1221 g Subst.: 15,7 ccm N (22°, 757 mm). — 0,2277 g Subst.: 0,6491 g BaSO₄.

| | | | | |
|---|-------------|--------|-------------|---------|
| C ₁₁ H ₁₆ N ₂ S ₂ | Ber. N 14,8 | S 33,5 | Gef. N 14,8 | S 33,1. |
|---|-------------|--------|-------------|---------|

Zersetzung der Benzoylverbindung in der Wärme

2 g der Benzoylverbindung wurden im Reagenzglas vorsichtig über freier Flamme geschmolzen; während des Schmelzens setzt spontane Zersetzung unter Gasentwicklung ein, wobei

stechender Geruch nach Senföl auftritt; gleichzeitig ist Schwefelwasserstoff und Schwefelkohlenstoff deutlich wahrnehmbar. Es hinterbleiben 1,7 g eines dicken Sirups, der beim Erkalten zu einem strahligen Krystallkuchen erstarrt. Aus Ligroin + wenig Benzol lange weiße Nadeln vom Schmp. 80—81°. Mischschmelzpunkt mit N-Methylbenzamid (Schmp. 80°) 80°.

2,4-Dimethyl-2-methylen-carbothialdin (VI, R=H)

3 g methyl-dithiocarbaminsaures Methylamin wurden in 10 ccm Alkohol gelöst und mit 4 g 35 prozent. Formaldehydösung auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dem Erkalten krystallisieren derbe weiße Nadeln (4 g), nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol Schmp. 106—107°. Die Substanz ist in verdünnten Mineralsäuren löslich; beim Erwärmen mit 10 proz. Natronlauge wird Formaldehyd frei. Zur Analyse wurde die Substanz in der Pistole getrocknet. Heizflüssigkeit Aceton.

0,1404 g Subst.: 0,1905 g CO₂, 0,0751 g H₂O. — 0,1384 g Subst.: 20,0 ccm N (17°, 767 mm). — 0,1718 g Subst.: 0,4942 g BaSO₄.

| | | | | |
|-------------------|-------------|--------|---------|--------|
| $C_6H_{10}N_2S_2$ | Ber. C 87,0 | H 6,2 | N 17,8 | S 39,5 |
| Gef. „ 87,0 | „ 6,0 | „ 17,2 | „ 39,6. | |

**2,4-Dimethyl-8-phenyl-2-benzyliden-carbothialdin
(VI, R=C₆H₅)**

2 g methyl-dithiocarbaminsaures Methylamin wurden in 10 ccm Alkohol gelöst und mit 3 g Benzaldehyd versetzt. Die Mischung wurde $\frac{1}{2}$ Stunde auf dem Wasserbade erwärmt; nach dem Erkalten krystallisierten derbe weiße Nadeln (3,5 g), Schmp. 159—160° nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol. In verdünnten Mineralsäuren ist die Substanz nicht löslich, gegen verdünnte Natronlauge in der Wärme beständig.

0,1822 g Subst.: 0,3186 g CO₂, 0,0690 g H₂O. — 0,1172 g Subst.: 8,8 ccm N (24°, 768 mm). — 0,1961 g Subst.: 0,2972 g BaSO₄.

| | | | | |
|----------------------|-------------|-------|---------|--------|
| $C_{11}H_{18}N_2S_2$ | Ber. C 64,9 | H 5,8 | N 8,9 | S 20,4 |
| Gef. „ 64,7 | „ 5,8 | „ 8,7 | „ 20,8. | |

**Methyl-dithiocarbaminsaures Methylamin und
Benzoylaceton**

4 g methyl-dithiocarbaminsaures Methylamin wurden mit 5 g Benzoylaceton in 30 ccm Alkohol 12 Stunden auf dem

Wasserbade gekocht. Beim Einengen wurden 2,5 g Krystalle erhalten, nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Petroläther schwach gelbe Nadeln vom Schmp. 74° (Benzoylaceton-methyl-imid Schmp. 74—75°).

0,1455 g Subst.: 10,1 ccm N (28°, 757 mm).

C₁₁H₁₀ON Ber. N 8,0 Gef. N 8,0.

(N-Benzoyl-aminomethyl)-N-methyl-dithiourethan (VII)

2 g methyl-dithiocarbaminsaures Methylamin und 2,5 g N-Methylox-benzamid wurden in 20 ccm Alkohol warm gelöst und nach dem Abkühlen auf Zimmertemperatur mit 5 g 25-prozent. Salzsäure versetzt. Dabei tritt schwache Erwärmung ein. Nach einer Stunde wurde mit 15 ccm Wasser versetzt und in Eis gestellt. Es krystallisiert weiße Nadeln, deren Menge durch vorsichtigen Zusatz von Wasser vermehrt wurde. Rohausbeute 2,8 g. Die Substanz wurde zunächst aus 50 proz. Alkohol, dann aus Benzol umkristallisiert und hatte dann den Schmp. 121—122°. Aus heißem Essigsäureanhydrid krystallisiert die Substanz unverändert.

0,1190 g Subst.: 0,2169 g CO₂, 0,0514 g H₂O. — 0,1420 g Subst.: 14,8 ccm N (19°, 758 mm). — 0,2182 g Subst.: 0,4200 g BaSO₄.

C₁₀H₁₂ON₂S₂ Ber. C 50,0 H 5,0 N 11,7 S 26,7
Gef. „ 49,7 „ 4,8 „ 11,7 „ 27,0.

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin

Über Darstellung von Depsiden mit Hilfe von Säureaziden

Von Rodolfo O. Pepe

(Eingegangen am 15. Februar 1930)

Bekanntlich haben Emil Fischer und seine Schüler¹⁾ die Synthese von Depsiden und Flechtenstoffen in der Weise durchgeführt, daß sie Chloride von Phenolcarbonsäuren, deren Hydroxyle durch eine Acetyl- oder Carbomethoxygruppe geschützt waren, in alkalischer Lösung mit einem zweiten Molekül einer Phenolcarbonsäure kuppelten. Um die freien Depside aus den acylierten Derivaten darzustellen, war eine partielle Verseifung notwendig, die die Schutzgruppe entfernte und die Depsidbindung intakt ließ.

Da diese partielle Verseifung bisweilen auf Schwierigkeiten stößt und sich speziell bei den aliphatischen Oxsäuren nicht durchführen ließ²⁾, habe ich mich bemüht, eine Methode zu finden, die ohne Schutzgruppe arbeitet. Ich habe an Stelle der Säurechloride, die sich ja mit einer Ausnahme, der Salicylsäure, von den freien Phenolcarbonsäuren nicht darstellen lassen, die Säureazide benutzt. Die Säureazide wurden bereits von ihrem Entdecker Curtius³⁾ zur Einführung von Säureradikalen benutzt, und zwar hat er ihre Reaktion mit Aminoverbindungen bearbeitet. Es gelückte ihm, auf diesem Wege die Darstellung von acylierten Polypeptiden, und sein Schüler S. Bondi⁴⁾ führte auf die gleiche Weise die Synthese der Salicylursäure durch.

¹⁾ Emil Fischer, Untersuchungen über Depside und Gerbstoffe, Berlin 1919 (Julius Springer).

²⁾ Emil Fischer, Ber. 47, 768 (1914).

³⁾ Curtius, Ber. 35, 3236 (1902).

⁴⁾ Bondi, Z. f. phys. Chem. 52, 170 (1907).

Ich habe nun, um zunächst die experimentellen Bedingungen der Azidkupplung festzustellen, mit dem von mir hergestellten neuen Azid der Trimethoxygallussäure gearbeitet und mit seiner Hilfe den Trimethoxygallussäurerest mit Phenol, Hydrochinon und p-Oxybenzoësäure gekuppelt. Ich stellte ein Mono-[trimethoxygalloyl]-phenol, ein Di-[trimethoxygalloyl]-hydrochinon und eine Trimethoxygalloyl-p-oxybenzoësäure in guter Ausbeute dar.

Ich habe mich dann mit der Darstellung des freien Gallussäureazids beschäftigt und bei der Einwirkung von Natriumnitrit auf das Nitrat des Gallussäurehydrazids ein Produkt erhalten, das nach seinen Eigenschaften zum allergrößten Teil das gesuchte Gallussäureazid darstellt, aber noch nicht völlig analysenrein ist. Ich gedenke das Thema weiter zu bearbeiten, möchte aber die vorläufigen Resultate meiner Arbeit schon berichten, da ich nach einem längeren Aufenthalt in Deutschland jetzt in meine Heimat Argentinien zurückkehre.

Beschreibung der Versuche

1. Trimethoxygallussäurehydrazid

20 g Trimethoxygallussäuremethylester und 50 g Hydrazinhydrat wurden 2 Stunden am Rückflußkühler auf dem Drahtnetz erhitzt. Zuerst löst sich der Ester in dem Hydrazinhydrat und allmählich scheidet sich das Hydrazid aus. Das überschüssige Hydrazinhydrat wurde im Vakuum abdestilliert. Der Rückstand wurde in 200 ccm heißem Wasser gelöst und krystallisiert in der Kälte. Die Substanz wurde filtriert, mit Wasser gewaschen und aus Methylalkohol umkrystallisiert. Die Ausbeute beträgt etwa 80% der Theorie.

0,1490 g Subst.: 15,6 ccm N (19°, 764 mm).

$C_{10}H_{14}O_4N_2$ (228,1) Ber. N 12,89 Gef. N 12,64

Weiß Substanz in heißem Wasser löslich, in Methyl- und Äthylalkohol leicht löslich, auch in Aceton, Chloroform und Eisessig, etwas in Benzol löslich, unlöslich in Äther und Petroläther. Schmp. 159°.

2. Trimethoxygallussäureazid

9 g Trimethoxygallussäurehydrazid wurden in 100 ccm 2/5 n-Salpetersäure gelöst. Die Lösung wurde abgekühlt unter 0° und mit einer Lösung von 2,8 g Natriumnitrit in 5 ccm Wasser allmählich versetzt, dann mit 200 ccm Äther ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung wurde mit verdünnter Schwefelsäure, mit Natriumbicarbonat, dann mit Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und der Äther abgedampft. Das Produkt wurde aus Alkohol umkristallisiert. Ausbeute 65%.

0,1095 g Subst.: 17,7 ccm N (23°, 756 mm).

C₁₀H₁₁O₄N₃ (237,1) Ber. N 11,72 Gef. N 18,21

Weisse Substanz, krystallisiert, leicht löslich in Alkohol, Äther, Aceton, Chloroform, Benzol, etwas löslich in Petroläther, unlöslich in Wasser. Schmelzpunkt scharf 85°. Verpufft beim Erhitzen.

3. Trimethoxygallussäurephenylester

0,96 g Phenol (1 Mol) wurden in 3,33 ccm 3 n-Natronlauge (1 Mol) gelöst, auf 0° abgekühlt und 2,37 g Trimethoxygallussäureazid (1 Mol) in 20 ccm Aceton zugegeben; die Mischung 30 Minuten geschüttelt (Endtemperatur 12°). Das Produkt wurde in Wasser gegossen, mit Salzsäure angesäuert, mit Äther ausgeschüttelt, die ätherische Lösung mit Natriumsulfat getrocknet und abgedampft; aus Alkohol umkristallisiert. Ausbeute etwa 65%.

0,1261 g Subst.: 0,8086 g CO₂, 0,0860 g H₂O.

| | | |
|--|--------------|--------|
| C ₁₅ H ₁₆ O ₆ (288,1) | Ber. C 66,64 | H 5,59 |
| | Gef. " 66,81 | " 5,85 |

Diese Substanz ist weiß, gut krystallisiert, leicht löslich in Alkohol in der Hitze, viel weniger in der Kälte; leicht löslich in Äther, Aceton, Chloroform, Benzol, Eisessig; etwas löslich in Petroläther; schwer löslich in Wasser. Schmp. 103°. Nach dem Kochen mit konz. Natronlauge konnte man als Spaltungsprodukt Phenol mittels der Eisenchloridprobe und Brom-

wasserreaktion (Tribromphenol) nachweisen und es an seinem Geruch erkennen.

4. Di-[Trimethoxygalloyl]-hydrochinon

0,55 g Hydrochinon (1 Mol) wurden in 8,33 ccm 3n-Natronlauge (2 Mol) gelöst, die Lösung von 2,37 g Trimethoxygallussäureazid (2 Mol) in 20 ccm Aceton zu der gekühlten Lösung zugegeben und die Mischung während 30 Minuten geschüttelt. Das entstehende Produkt wurde in Wasser gegossen, mit Salzsäure angesäuert und mit Äther ausgeschüttelt. Man erhielt eine Ausscheidung im Äther; diese wurde abfiltriert, in Chloroform gelöst, die Lösung mit Tierkohle behandelt, konzentriert und mit Äther ausgefällt. Das Produkt wurde abfiltriert und in der Trockenpistole getrocknet. Ausbeute 50%.

0,0984 g Subst.: 0,2277 g CO₂, 0,0439 g H₂O.

| | | |
|---|--------------|--------|
| C ₂₆ H ₃₆ O ₁₀ (498,2) | Ber. C 62,65 | H 5,22 |
| | Gef. „ 63,12 | „ 4,92 |

Krystallinische weiße Substanz. unlöslich in Wasser, Alkohol, Äther, Aceton, Petroläther; löslich in Benzol und Eisessig; leicht löslich in Chloroform. Schmp. 218°.

5. Trimethoxygalloyl-p-oxybenzoësäure

2,4 g Trimethoxygallussäureazid (1 Mol) wurden in 50 ccm Aceton gelöst und zu einer Lösung von 1,4 g p-Oxybenzoësäure (1 Mol) in 6,6 ccm 3n-Natronlauge (2 Mol) zugegeben. Nach 5 Stunden wurde das Produkt in Wasser gegossen, man erhielt eine klare Lösung, aus der man mit Salzsäure einen weißen Niederschlag bekommt, der abfiltriert und aus Alkohol umkristallisiert wurde. Ausbeute etwa 70%.

3,512 mg Subst.: 7,736 mg CO₂, 1,529 mg H₂O. — 8,188 mg Subst.: 7,129 mg CO₂, 1,459 mg H₂O.

| | | |
|--|---------------------|--------------|
| C ₁₇ H ₁₈ O ₇ (382,1) | Ber. C 61,44 | H 4,81 |
| | Gef. „ 60,08, 61,96 | „ 4,88, 5,20 |

Weiß Substanz. Löslich in Alkohol, Aceton, Chloroform; in Äther unlöslich; unlöslich in Wasser, auch in der Hitze; löslich in Natriumbicarbonat; löslich in Eisessig, unlöslich in Benzol und Petroläther. Schmp. 210°.

6. Acetonverbindung des Gallussäurehydrazids

Das Gallussäurehydrazid wurde hergestellt nach den Angaben der Literatur.¹⁾ Dieser Körper wurde charakterisiert mittels seiner Acetonverbindung. Dafür wurden 2 g Gallussäurehydrazid mit 300 ccm Aceton mehrere Stunden gekocht; da nicht alles in Lösung gegangen war, wurde filtriert; beim Abkühlen fiel aus dem Filtrat ein krystallinisches, weißes Produkt aus. Schmp. 206°.

8,244 mg Subst.: 6,808 mg CO₂, 1,604 mg H₂O.

| | | |
|---|----------------|----------|
| C ₁₀ H ₁₁ O ₄ N ₂ (224,1) | Ber. C 58,54 | H 5,40 |
| | Gef. , , 58,08 | , , 5,49 |

¹⁾ Chem. Zentralbl. 1904, II, 1494 (Z. Ver. Rübenzucker-Ind. 1904, 1091—1119, 6/10 Bochum).

Mitteilung aus dem Laboratorium für Organ. Chemie der Universität
Uppsala (Prof. Dr. L. Ramberg)

Über Methyläthyloxarsylessigsäure

Von Nils Wigren

(Eingegangen am 27. Februar 1930)

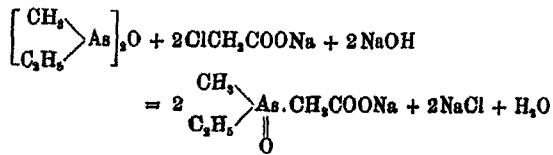
Auger¹⁾ hat gezeigt, daß man in Erweiterung der „Meyerschen Reaktion“²⁾ das Arsen systematisch methylieren kann. Dabei gelangt man stufenweise zu primären, sekundären und tertiären Arsenverbindungen. Als Vertreter der tertiären Verbindungen hat Auger das Trimethylarsinoxid nach der Gleichung:



dargestellt und in Form des entsprechenden Jodids, $(\text{CH}_3)_3\text{AsJ}_2$, isoliert.

Im Bestreben, Verbindungen zu erhalten, die ein „asymmetrisches Arsenatom“ besitzen und für Zerlegung in die optisch aktiven Komponenten als geeignet schienen, habe ich die Methyläthyloxarsylessigsäure durch ein Verfahren dargestellt, das mit dem oben angegebenen in Parallele zu setzen ist.

Als Ausgangsmaterial diente das in der vorangehenden Mitteilung erwähnte Bis-[methyläthylarsyl]-oxyd, das in wäßrig-alkalischer Lösung mit einer Lösung von monochlorschüssigsaurem Natrium behandelt wurde. Der Vorgang verläuft nach der Gleichung:

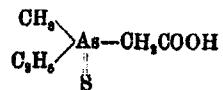


¹⁾ Compt. rend. 137, 925 (1903).

²⁾ Ber. 16, 1440 (1889).

Zur Isolierung der freien Säure wurde mit Salzsäure neutralisiert, zur Trockne verdampft und das Reaktionsprodukt dem Rückstand mit Äther entzogen.

Durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf eine methylalkoholische Lösung von Methyläthyloxarsylessigsäure entsteht die Methyläthylsulfarsylessigsäure:



Die vorliegende kurze Veröffentlichung hat den Zweck, dem Verfasser das ungestörte Weiterarbeiten mit diesen und homologen Verbindungen zu sichern.

Beschreibung der Versuche

Methyläthyloxarsylessigsäure

62 g Bis-[methyläthylarsyl]-oxyd wurden mit 50 ccm 10 n-NaOH überschichtet. Unter Turbinieren und Eiskühlung wurden 47 g mit der äquivalenten Menge kryst. Soda neutralisierte Monochloressigsäure in 75 ccm Wasser im Laufe einer Stunde aus einem Tropftrichter zugesetzt. Das Turbinieren wurde bis zum Verschwinden des Oxydgeruches fortgesetzt; das Gemisch wurde dann völlig homogen. Eine mit Jodlösung titrierte Probe zeigte die Abwesenheit dreiwertigen Arsens. Dann wurde mit konz. Salzsäure versetzt, bis zum Eintreten der Reaktion auf Kongopapier. Überschuß an Salzsäure erwies sich als ungünstig. Nach Einengen auf dem Wasserbade bis zum Auftreten von Gasblasen wurde das ausgeschiedene Natriumchlorid heiß abfiltriert und das Filtrat im Vakuum-exsiccator über Schwefelsäure sich selbst überlassen. Nach längerem Stehen erstarrte die Lösung zu einer kristallinischen Masse, die auf Ton gepreßt und im Vakuum getrocknet wurde. Dann wurde mit absolutem Alkohol zweimal ausgekocht, vom ungelösten Natriumchlorid abfiltriert und an einem kühlen Orte stehengelassen. Die ausgeschiedene Methyläthyloxarsylessigsäure wurde durch zweimaliges Umkristallisieren aus absolutem Alkohol analysenrein gewonnen. Die Säure schmilzt unter Zersetzung bei 137° (Einführung in den Schmp.-App. bei 130°)

Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Methylalkohol; kaum löslich in Aceton, Chloroform und Äther.

I. 0,1705 g Subst. verbr. bei der Titration 8,88 ccm 0,1016 n-NaOH.
 II. 0,1541 g " " " 7,89 ccm 0,1016 n-NaOH.
 0,0581 g Subst.: 0,0656 g CO₂, 0,0306 g H₂O. — 0,0992 g Subst. verbrauchten 20,87 ccm n/20-KBrO₃.

| | | | | | |
|--|------------------------|---------|---------|----------|--|
| C ₆ H ₁₁ O ₃ As | Ber. Äquiv.-Gew. 194,0 | C 30,92 | H 5,72 | As 38,63 | |
| Gef. " I 193,8, II 193,7 | " 30,79 | " 5,89 | " 38,41 | | |

Das Silbersalz ließ sich analog wie diejenigen der Di-alkylarsinsäuren bereiten und stellte ein Aggregat von weißen, winzigen Nadeln dar. Leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol. Sehr lichtempfindlich.

0,1568 g Subst. verbrauchten 20,61 ccm n/20-KBrO₃. — 0,3020 g Subst.: 0,1080 g Ag (im Porzellantiegel geglüht).

| | | | |
|--|---------------|----------|--|
| C ₆ H ₁₀ O ₃ AsAg | Ber. As 24,91 | Ag 35,85 | |
| Gef. " 24,68 | " 35,76 | | |

Mit einigen Reagenzien versetzt, wie Kupfersulfat, Silbernitrat, Magnesiamixtur, Zinkchlorid und Bleiacetat, gibt die freie Säure keinen Niederschlag, beim Erwärmen entsteht eine schwache Trübung mit Bleiacetat.

Vorläufig wurde festgestellt, daß das Brucinsalz gute Krystallisationsfähigkeit besitzt. Zur Darstellung wurden äquimolekulare Mengen von Brucin und Säure in Alkohol gelöst. Beim Erkalten schied sich das Salz in feinen Nadeln aus.

Methyläthylsulfarsylessigsäure

10 g Methyläthylsulfarsylessigsäure wurden in 30 ccm Methylalkohol gelöst und die berechnete, mittels Gewichtszunahme festgestellte Menge Schwefelwasserstoff eingeleitet. Nach freiwilligem Verdunsten des Methylalkohols blieb die Methyläthylsulfarsylessigsäure als eine weiße, krystallinische Masse zurück. Ausbeute an Rohprodukt 90—95 % der Theorie. Die Substanz besaß einen mercaptanähnlichen Geruch; zur Reinigung wurde sie in Chloroform heiß gelöst und dazu Kohlenstofftetrachlorid bis zur bleibenden Trübung gefügt. Nach dem Erkalten wurde die ausgeschiedene Säure abgesaugt und mit Kohlenstofftetrachlorid gewaschen. Zur völligen Reinigung wurde sie aus wenig Wasser umkrystallisiert. Unter dem Mikroskop erscheint die Substanz in Form von schlecht ausgebildeten Tafeln. Die reine Säure ist völlig geruchlos und hat den Schmp. 82°.

Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Methylalkohol, Aceton und Chloroform, schwer löslich in Äther und Kohlenstofftetrachlorid.

0,8870 g Subst. verbrauchten bei der Titration 15,68 ccm 0,1171 n-NaOH. — 0,1898 g Subst.: 0,1552 g BaSO₄ (Carius). — 0,1167 g verbrauchten 22,18 ccm n/20-KBrO₃.

| | | | |
|--|------------------------|---------|----------|
| C ₆ H ₁₁ O ₃ As | Ber. Äquiv.-Gew. 210,1 | S 15,26 | As 85,88 |
| | Gef. " 210,8 | " 15,25 | " 85,54. |

Die freie Säure gibt mit

Kupfersulfat: Weißgelben Niederschlag, der beim Erkalten dunkelbraun wird.

Silbernitrat: Schwarzen Niederschlag.

Magnesiamixtur: Keinen Niederschlag.

Zinkchlorid:

Bleiacetat: Bei gewöhnlicher Temperatur dunkelbraunen Niederschlag, der sich beim Erwärmen schnell vermehrt.

Das Brucinsalz wurde erhalten durch Auflösen äquimolekularer Mengen Brucin und Säure in heißem, absolutem Alkohol. Beim Erkalten schied sich das Salz in Form von Nadeln aus und wurde lufttrocken analysiert.

0,2428 g Subst. verbrauchten 14,90 ccm n/20-KBrO₃.

| | | |
|--|---------------|----------------|
| C ₂₈ H ₃₇ O ₆ N ₂ AsS + C ₂ H ₆ OH | Ber. As 11,59 | Gef. As 11,52. |
|--|---------------|----------------|

Nach zweitägigem Verweilen im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure hat das Salz nur teilweise den Krystallalkohol abgegeben.

0,2394 g Subst. verbrauchten 15,12 ccm n/20-KBrO₃.

| | | |
|---|---------------|----------------|
| C ₂₈ H ₃₇ O ₆ N ₂ AsS | Ber. As 12,40 | Gef. As 11,84. |
|---|---------------|----------------|

Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der deutschen Universität
in Prag

Über Halogenchinizarine

Von Hans Waldmann

(Eingegangen am 5. März 1930)

Im D.R.P. 172 105¹⁾) wird mitgeteilt, daß nur solche Chlorphthalsäuren mit Hydrochinon und konzentrierter Schwefelsäure Chinizarine geben, die nicht mehr als ein Chloratom in ortho-Stellung zu den Carboxylgruppen enthalten. Es war daher nicht möglich, nach diesem Patente das interessante 5,8-Dichlorchinizarin zu erhalten. Erst Frey²⁾ konnte die Kondensation zum 5,8-Dichlorchinizarin dadurch erzielen, daß er 3,6-Dichlorthalsäureanhydrid mit Hydrochinon und Borsäure zunächst zur 3,6-Dichlor-2',5'-dioxybenzophenon-2-carbonsäure kondensierte und diese durch Wasserabspaltung mittels konzentrierter Schwefelsäure in das 5,8-Dichlorchinizarin überführte. Einfacher verläuft die Kondensation von Phthalsäureanhydrid mit Phenolen³⁾ mit Hilfe von Aluminiumchlorid in einem Arbeitsgang zu Anthrachinonderivaten. Im erwähnten Patente wird als vorteilhaft ein gleichzeitig als Lösungsmittel dienender Überschuß von Phthalsäureanhydrid empfohlen. Viel glatter und bei Anwendung von molekularen Verhältnissen von Anhydrid und Phenolen verlaufen diese Kondensationen — wie ich gefunden habe — mittels der Natrium-Aluminiumchloridschmelze (1:5), wie sie zuerst Zahn und Ochwat⁴⁾ verwendeten.

Mit Hilfe von Natrium-Aluminiumchlorid wurde aus 3,6-Dichlorthalsäureanhydrid bzw. 4,5-Dichlorthalsäureanhydrid und Hydrochinon das 5,8-Dichlorchinizarin und das

¹⁾ Friedl., VIII, 276 (1906).

²⁾ Ber. 45, 1858 (1912).

³⁾ Friedl., XIII, 890 (1916).

⁴⁾ Ann. Chem. 462, 72 (1928).

6,7-Dichlorchinizarin in vorzüglicher Reinheit und besserer Ausbeute gewonnen, als nach der Darstellungsweise von Frey (a. a. O.). Aus 4-Chlorphthalsäureanhydrid und 4-Bromphthalsäureanhydrid und Hydrochinon wurde in gleicher Weise das noch unbekannte 6-Chlor- und 6-Bromchinizarin gewonnen.

Wird für die Kondensation 4-Chlorphthalsäure verwendet, wie man sie durch Chlorierung von Phthalsäure in alkalischer Lösung erhält, so gewinnt man durch wiederholtes Umkristallisieren zunächst nicht etwa 6-Chlorchinizarin, sondern 6,7-Dichlorchinizarin, das in den Lösungsmitteln schwerer löslich ist als das Monochlorchinizarin. Erst aus den Mutterlaugen erhält man das 6-Chlorderivat. Auf diese Weise wurde unabhängig von den Angaben Ernest Edward Aylings¹⁾ nachgewiesen, daß bei der Chlorierung von Phthalsäure in alkalischer Lösung neben 4-Chlorphthalsäure noch etwas 4,5-Dichlorphthalsäure entsteht.

Von den Halogenchinizarinen wurden die Acetyldeivate und mit Hilfe des p-Toluolsulfosäuremethylesters die Dimethyläther dargestellt. Allgemein wurde so verfahren, daß man 1 Mol Halogenchinizarin mit 2½—3 Mol p-Toluolsulfosäuremethylester bei Gegenwart von trockenem Kaliumcarbonat in der 20fachen Menge p-Dichlorbenzols 8 Stunden bis zum Sieden erhitzt.

Aus dem 1,4-Dimethoxy-5,8-dichloranthrachinon wurde über das 1,4-Dimethoxy-5,8-di-p-toluolsulfamidoanthrachinon zunächst das 1,4-Dimethoxy-5,8-diaminoanthrachinon und daraus vermutlich das 5,8-Diamino-chinizarin erhalten. Über diese Verbindungen wird in einer demnächst folgenden Mitteilung berichtet, weshalb ich mir ihr Studium vorbehalte.

Experimenteller Teil

(Mitbearbeitet von Hermine Mathiowitz)

5,8-Dichlorchinizarin

10,8 g 3,6-Dichlorphthalsäureanhydrid werden mit 5,5 g Hydrochinon gut verrieben und unter Rühren bei 200—220°

¹⁾ Journ. Chem. Soc. 1929, I 253.

in eine Schmelze von 60 g Aluminiumchlorid und 12 g Natriumchlorid langsam eingetragen. Es wird so lange gerührt, bis die anfangs dünnflüssige Schmelze zähe geworden ist, was etwa 20 Minuten dauert. Nach dem Erkalten kocht man die zerkleinerte Masse mit stark mit Salzsäure angesäuertem Wasser auf. Auf diese Weise wird das in der Schmelze gebildete Chinizarinaluminat (das sich in Wasser mit weinroter Farbe löst) zersetzt und das 5,8-Dichlorchinizarin fällt in rotbraunen Flocken aus. Es wird filtriert und gewaschen. Nach dem Trocknen und Umkristallisieren aus Xylol schmilzt es bei 275,5°; in kaltem Xylol mehr löslich als in kaltem Eisessig. Frey fand den Schmelzpunkt durch Umkristallisieren aus Eisessig bei 266°. Löst sich in Alkalien mit blauvioletter Farbe, in konzentrierter Schwefelsäure mit einem blaustichigen Rot. Ausbeute 84%.

0,2179 g Subst.: 0,2009 g AgCl.

$C_{14}H_6O_4Cl_2$ Ber. Cl 22,96 Gef. Cl 22,8

5,8-Dichlor-diacetyl-chinizarin

1 g 5,8-Dichlorchinizarin wird mit 1 g geschmolzenem Natriumacetat und 5 g Essigsäureanhydrid 1 Stunde gekocht. Aus Alkohol gelbe Nadeln, Schmp. 180°. Wird von konzentrierter Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur verseift.

0,1880 g Subst.: 0,1933 g AgCl.

$C_{18}H_{10}O_6Cl_2$ Ber. Cl 18,07 Gef. Cl 18

1,4-Dimethoxy-5,8-dichloranthrachinon

3,1 g 5,8-Dichlorchinizarin und 5,8 g p-Toluolsulfosäure-methylester werden unter Zusatz von Kaliumcarbonat in 60 g p-Dichlorbenzol bis zu dessen Siedepunkt in einem Ölbad erhitzt. Nach 8 Stunden wird das p-Dichlorbenzol durch einen Wasserdampfstrom entfernt und vom gebildeten Dimethyläther abfiltriert. Bei gutem Gelingen der Reaktion darf sich das Reaktionsprodukt auch in heißer Lauge nicht lösen. Ausbeute 85%. Schwer löslich in Alkohol, Benzol und Eisessig, etwas mehr in Xylol. Krystallisiert aus Chlorbenzol in rhombischen Tafeln bis Stengeln. Die Krystalle sind optisch negativ und flächenarm. Schmp. 318,5°. Löst sich in konzentrierter

Schwefelsäure mit violetter Farbe, stark verdünnt ist die Lösung blau.

0,2758 g Subst.: 0,1892 g AgJ. — 0,2092 g Subst.: 0,1790 g AgCl.

| | | |
|-----------------------|----------------|----------|
| $C_{14}H_{10}O_4Cl_2$ | Ber. OCH, 9,19 | Cl 21,08 |
| Gef. „ | 9,08 | „ 21,17 |

Der als Alkylierungsmittel verwendete p-Toluolsulfosäuremethylester wurde nach den Angaben von Ullmann¹⁾ dargestellt. Es sei hervorgehoben, daß für eine gute Umsetzung von Sulfochlorid und Alkohol die Beschaffenheit des ersteren ausschlaggebend ist. Zweckmäßig wird das p-Toluolsulfochlorid einige Zeit mit verdünnter Sodalösung bei Zimmertemperatur digeriert und auf dem Filter so lange gewaschen, bis das Filtrat neutral abläuft. Nach der Umsetzung wird das Reaktionsgemisch mit Eiswasser versetzt, wobei sich der Ester in gut filtrierbarer Form abscheidet, und eiskalt abgesaugt. Nach dem Trocknen wird in Äther gelöst und der Ester durch Petroläther krystallisiert gefällt. Schmp. 28°.

6,7-Dichlorchinizarin

In eine Schmelze von 60 g Aluminiumchlorid und 12 g Natriumchlorid wird bei 200—220° ein Gemisch von 10,8 g 4,5-Dichlorthalsäureanhydrid und 5,5 g Hydrochinon unter Rühren eingetragen. Die rotviolette Schmelze wird zerkleinert, mit Salzsäure zersetzt, filtriert und getrocknet. Ausbeute 80%. Der Schmelzpunkt des Rohproduktes liegt bei 292 bis 294°. Nach dem Umkristallisieren aus Xylol rhombische Tafeln, optisch positiv. Rotbraune, glänzende Krystalle vom Schmp. 295,5°.

0,2150 g Subst.: 0,1999 g AgCl.

| | | |
|--------------------|---------------|------------|
| $C_{14}H_8O_4Cl_2$ | Ber. Cl 22,96 | Gef. Cl 23 |
|--------------------|---------------|------------|

Dieselbe Substanz wurde aus dem Kondensationsprodukt von 4-Chlorthalsäureanhydrid — durch Chlorierung von Phthalsäure in alkalischer Lösung erhalten — mit Hydrochinon gewonnen. Auf diese Weise ist nachgewiesen, daß bei der Chlorierung von Phthalsäure in alkalischer Lösung neben 4-Chlorthalsäure auch etwas 4,5-Dichlor-phthalsäure ge-

¹⁾ Ann. Chem. 327, 120 (1908).

bildet wird, was bereits E. E. Ayling (a. a. O.) auf andere Weise gefunden hat. Infolge der schwereren Löslichkeit des 6,7-Dichlorchinizarins scheidet sich dieses beim Umkristallisieren mit zuerst aus. Durch wiederholtes Umkristallisieren erhält man das reine 6,7-Dichlor-chinizarin vom Schmp. 295,5°. Aus den Mutterlaugen gewinnt man das in der Hauptmenge vorhandene 6-Chlor-chinizarin.

1,4-Dimethoxy-6,7-dichlor-anthrachinon

3,1 g 6,7-Dichlor-chinizarin, 5,6 g p-Toluolsulfosäuremethylester werden unter Zusatz von trockenem Kaliumcarbonat in 63 g p-Dichlorbenzol 8 Stunden bis zum Siedepunkt erhitzt. Das Lösungsmittel wird mit Wasserdampf abgetrieben, der zurückbleibende Dimethyläther filtriert und getrocknet. Dieser darf sich auch in heißer Lauge nicht lösen. Ausbeute 84%. Aus Chlorbenzol orangerote, nadelige bis säulige doppelbrechende Krystalle, die gerade auslöschen. Schmp. 239°. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist violetttrot. Sehr schwer löslich in Alkohol, leicht in heißem Eisessig.

0,8010 g Subst.: 0,2078 g AgJ. — 0,2105 g Subst.: 0,1800 g AgCl.
 $C_{18}H_{10}O_4Cl_2$ Ber. OCH₃ 9,19 Cl 21,06
 Gef. „ 9,12 „ 21,15

6-Chlor-chinizarin

4-Chlor-phthalsäure: Wie bereits erwähnt, ist es für die glatte Darstellung des 6-Chlor-chinizarins notwendig, das in üblicher Weise erhaltene 4-Chlor-phthalsäureanhydrid vom gleichzeitig gebildeten 4,5-Dichlor-phthalsäureanhydrid zu trennen. Rohes 4-Chlor-phthalsäureanhydrid vom Sdp. 286 bis 295° ergab bei der Analyse 22,1% Cl statt 19,5% Cl. Zur Trennung wird aus Toluol fraktioniert krystallisiert; 4-Chlor-phthalsäureanhydrid ist hierin leichter löslich als das Dichlor-derivat. Aus den schwerer löslichen Anteilen erhält man, aus Toluol umkristallisiert, 4,5-Dichlor-phthalsäureanhydrid vom Schmp. 187°. Mischungsschmelzpunkt mit 4,5-Dichlor-phthalsäureanhydrid nach Villiger¹⁾ unverändert. Aus den Filtraten gewinnt man nach dem Abdunsten des Toluols und Umkry-

¹⁾ Ber. 42, 8529 (1909).

stallisieren aus Tetrachlorkohlenstoff reines 4-Chlor-phthalsäure-anhydrid. Farblose, doppelbrechende, stengelige bis tafelige Krystalle, die gerade auslöschen, Schmp. 98°. Reines 4-Chlor-phthalsäureanhydrid siedet bei 286—290°.

In eine Schmelze von 100 g Aluminiumchlorid und 20 g Natriumchlorid trägt man unter gutem Rühren bei 200 bis 220° Innentemperatur ein Gemisch von 18,5 g 4-Chlor-phthalsäureanhydrid vom Schmp. 98° und 11 g Hydrochinon ein. Man erhitzt und röhrt so lange, bis die Schmelze zähflüssig wird. Das Reaktionsprodukt wird zerkleinert und mit Salzsäure und Wasser aufgekocht, um das gebildete Aluminiumsalz zu zersetzen. Es wird filtriert, gewaschen und getrocknet. Ausbeute 95%. Schmelzpunkt des Rohproduktes 185—187°. Gut löslich in Toluol; daraus erhält man rhombische Tafeln vom Schmp. 188°. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist karmoisinrot, in Lauge rotviolett.

0,8200 g Subst.: 0,1668 g AgCl.
 $C_{14}H_7O_4Cl$ Ber. Cl 12,9 Gef. Cl 12,85

6-Chlor-diacetyl-chinizarin

1 g 6-Chlor-chinizarin wird mit 1 g geschmolzenem Natriumacetat und 5 g Essigsäureanhydrid 1 Stunde gekocht. Aus Eisessig rhombische, dicktafelige, gelbe Krystalle vom Schmelzpunkt 213°, wird durch konzentrierte Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur versetzt.

0,4001 g Subst.: 0,1589 g AgCl.
 $C_{18}H_{11}O_6Cl$ Ber. Cl 9,90 Gef. Cl 9,82

1,4-Dimethoxy-6-chlor-anthrachinon

2,8 g 6-Chlor-chinizarin und 5,6 g p-Toluolsulfosäuremethyl-ester werden unter Zusatz von Kaliumcarbonat in 56 g p-Dichlor-benzol 8 Stunden bis zum Sieden erhitzt; Aufarbeitung wie oben angegeben. Gut löslich in Alkohol und Eisessig in der Hitze. Aus diesem doppelbrechende Stengelchen vom Schmp. 168,5°. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist violettrot.

0,2398 g Subst.: 0,1886 g AgJ. — 0,3918 g Subst.: 0,1854 g AgCl.
 $C_{16}H_{11}O_4Cl$ Ber. OCH₃ 10,26 Cl 11,59
 Gef. " 10,89 " 11,72

6-Brom-chinizarin

Ein Gemisch von 23,1 g reinem 4-Brom-phthalsäureanhydrid vom Schmp. 107° und 11 g Hydrochinon wird in eine Schmelze von 100 g Aluminiumchlorid und 20 g Natriumchlorid langsam eingerührt. Das Reaktionsprodukt wird mit stark mit Salzsäure angesäuertem Wasser zersetzt. Schmelzpunkt des Rohproduktes 182°. Sehr gut löslich in heißem Eisessig, Benzol und Toluol. Aus diesem doppelbrechende, tafelförmige, rotbraune Krystalle vom Schmp. 185,5°. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist karmoisinrot, in Lauge rotviolett.

0,2042 g Subst.: 0,1207 g AgBr.
 $C_{11}H_7O_4Br$ Ber. Br 25,1 Gef. Br. 25,2

6-Brom-diacetyl-chinizarin

1 g 6-Brom-chinizarin wird mit 1 g Natriumacetat und 5 g Essigsäureanhydrid 1 Stunde gekocht. Aus Alkohol rhombische, dicktafelige gelbe Krystalle vom Schmp. 220,5°. Wird durch konzentrierte Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur verseift.

0,2990 g Subst.: 0,1887 g AgBr.
 $C_{18}H_{11}O_6Br$ Ber. Br. 19,9 Gef. Br. 19,7

1,4-Dimethoxy-6-brom-antrachinon

1,6 g 6-Brom-chinizarin und 2,8 g p-Toluolsulfosäuremethylester werden unter Zusatz von Kaliumcarbonat in 32 g p-Dichlorbenzol 8 Stunden bis zum Sieden erhitzt. Die Aufarbeitung geschieht wie bereits angegeben. Leicht löslich in heißem Alkohol und Eisessig, krystallisiert die Substanz in feinsten, doppelbrechenden, orangegelben Nadeln, die bei 176,5° schmelzen. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist violettrot.

0,4021 g Subst.: 0,2684 g AgJ. — 0,3283 g Subst.: 0,1859 g AgBr
 $C_{16}H_{11}O_4Br$ Ber. OCH₃ 8,93 Br 28,06
 Gef. " 8,8 " 22,89

Die Struktur der aromatischen Ringe im Lichte der Orientierungerscheinungen¹⁾

Von Julius Obermiller †

(Eingegangen am 4. März 1930)

Als das gleichzeitig in wissenschaftlicher und technischer Hinsicht wohl größte Problem der organischen Chemie darf die Frage nach der Struktur der aromatischen Ringe gelten. Das geradezu klassisch zu nennende Problem hat die Forscher nun schon über 60 Jahre in Atem gehalten und zu einer großen Anzahl der verschiedenartigsten Untersuchungen geführt, ohne daß durch sie aber eine volle Lösung gebracht worden wäre. Das Problem erwies sich als höchst verwickelt. Immerhin haben die Untersuchungen eine weitgehende Klärung gebracht und wissenschaftlich in hohem Grade befriedigend gewirkt, so daß damit vor allem auch der Entwicklung der Industrie der künstlichen Teerfarbstoffe die Wege geebnet worden sind.

Tatsächlich darf so das Jahr 1865, in dem Kekulé seine Strukturformel des Benzols aufgestellt hat, auch als das Geburtsjahr der modernen, zielbewußt arbeitenden Teerfarbenindustrie bezeichnet werden. Die bereits 3 Jahre nach Aufstellung der Kekuléformel von Gräbe und Liebermann gefundene Synthese des Alizarins — des seit Jahrtausenden aus der Krappwurzel gewonnenen, wichtigen roten Naturfarbstoffs — aus dem Anthracen des Steinkohlenteers wäre ohne das einfache, klare Strukturbild der Kekuléformel kaum denkbar gewesen.

Die Kekuléformel vermag aber nur ein an sich unbestritten klares Bild für den peripherischen Zusammenschluß der 6 Kohlenstoffatome des Benzols zu geben und zwar, wie

¹⁾ Vortrag, gehalten am 10. Februar 1930 in Berlin bei der Deutschen Chemischen Gesellschaft. Am 8. April d. J. ist der Verfasser einem Herzleiden erlegen.

man heute wohl sagen darf, durch eine Art schematischer Auffaltung des Ringgefüges und Projektion desselben auf die Ebene. Die richtige Unterbringung der auch nach den neuesten Anschauungen wohl kaum abzuleugnenden vierten Valenzen der Kohlenstoffatome hingegen innerhalb des Rings ist trotz aller Zusatzhypothesen bis zum heutigen Tage eine offene Frage geblieben und noch nicht in befriedigender Weise gelungen.

Ich selbst darf deshalb versuchen, in Zusammenfassung und Ergänzung meiner früheren Festlegungen¹⁾ über die Reaktionseigentümlichkeiten der aromatischen Ringe, die in den sogenannten „Orientierungsscheinungen“ ihren Ausdruck finden, einige aus diesen Festlegungen sich ergebende Gesichtspunkte hervorzuheben — in erster Linie für das Benzol und das Naphthalin —, die für ein Bestehen von direkten diagonalen Beziehungen oder Bindungen innerhalb der Ringe sprechen. Solchen diagonalen Beziehungen ist seit Aufstellung der Clausschen Diagonalformel bis in die neueste Zeit hinein immer wieder einmal das Wort geredet worden, ich erinnere an Namen wie Hantzsch²⁾ oder Willstätter³⁾, und selbst Ad. v. Baeyer⁴⁾ hatte gelegentlich darauf hingewiesen, daß der Diagonalring in bestimmten Fällen dem Verhalten des Benzols am besten entspreche.

Bei meinen Darlegungen gehe ich vor allem von Anschauungen aus, wie sie in z. T. ähnlichem Sinne vor vielen Jahren schon von Wilhelm Körner⁵⁾, sodann von Claus⁶⁾ und von Lellmann⁷⁾ geäußert worden sind, glaube nun aber auf Grund eines inzwischen reichlich angewachsenen Beobachtungsmaterials, das zum nicht geringen Teile durch die Forschungsarbeit der

¹⁾ Die orientierenden Einflüsse und der Benzolkern. Leipzig 1909, Joh. Ambr. Barth. — Auf diese Schrift beziehen sich die in meinen Ausführungen beigesetzten Seitenzahlen. Z. f. angew. Chem. 27, I, 483 (1914).

²⁾ Ber. 29, 960 (1896).

³⁾ Ber. 44, 8423 (1911).

⁴⁾ Ber. 17, 2719 (1884); Ann. Chem. 269, 188 (1892).

⁵⁾ Über die Bestimmung des chemischen Orts bei den aromatischen Substanzen (1874). Deutsche Übersetzung S. 126. Leipzig 1910, Engelmamn.

⁶⁾ Ber. 15, 1407 (1882).

⁷⁾ Ber. 17, 2719 (1884).

Industrie beigebracht worden ist, die Anschauungen besser stützen zu können. Mit den vielgestaltigen, durchweg interessanten Orientierungserscheinungen vermag ich mich dabei angesichts des erdrückend großen Beobachtungsmaterials nur insoweit zu befassen, als sie mir einen Hinweis auf die gegenseitigen Beziehungen der am Aufbau der aromatischen Ringe beteiligten Kohlenstoffatome oder anderer solcher Ringglieder zu geben scheinen.

Mit meinen Ausführungen beabsichtige ich keineswegs, wie ich ausdrücklich betonen möchte, die sonstigen Strukturformeln einer Kritik zu unterziehen oder mich in Widerspruch zu einer der sie begründenden Anschauungen zu begeben. Die Ausführungen sollen vielmehr in erster Linie als eine von einseitig chemischem Standpunkte gegebene Materialzusammstellung angesehen werden, die bei einer endgültigen Festlegung der Strukturformeln zu berücksichtigen sein würde.

Aus der Art des Auftretens der Orientierungserscheinungen bei den aromatischen Ringen ergibt sich nun, daß die Verhältnisse hier schwer übersehbar und nicht leicht zu deuten sind. Es war mir jedoch bei meinen früheren Untersuchungen und Überlegungen immerhin gelückt, einige Gesetzmäßigkeiten festzulegen, die eine gewisse Klärung zu bringen vermochten und gestatteten, über den Verlauf der Substitutionsreaktionen einiges vorauszusagen. Meine damaligen Darlegungen sind dann allerdings von Herrn Holleman bekämpft, gleichwohl aber zum großen Teile von ihm übernommen worden, was ich richtigzustellen hatte.¹⁾ Von dem Thema bin ich leider bald darauf durch den Kriegsausbruch abgedrängt worden und habe es erst in der allerletzten Zeit wieder aufnehmen können.

Was zuerst jetzt die Verhältnisse beim Benzol anbetrifft, so sind bei dem unbesetzten Ringe die 6 Wasserstoffatome bekanntlich durchaus gleichwertig und von gleicher Reaktionsfähigkeit. Die Gleichwertigkeit wird aber gestört, sobald ein Substituent in den Ring eingetreten ist. Bei Weitersubstitution erfolgt dann nicht etwa die Bildung aller theoretisch möglichen

¹⁾ Dies. Journ. 82, 462 (1910); 84, 449 (1911); Ber. 44, 8179 (1911); 45, 165 (1912).

Isomeren in gleichem Maße, sondern es zeigt sich, daß nun eine bestimmte Neigung zur bevorzugten oder gar ausschließlichen Bildung einzelner Isomeren vorhanden ist. Man spricht hier von den „orientierenden Einflüssen“ der Substituenten, — eine Bezeichnung, die von dem bereits genannten Wilhelm Körner, dem großen Pfadfinder der aromatischen Chemie, stammt, der die platzanweisenden Einflüsse der Substituenten bei Weitersubstitution des Rings zuerst näher untersucht hat.

Diese orientierenden Einflüsse weisen erfahrungsgemäß den neuintretenden Substituenten entweder vorzugsweise in die o- und in die p-Stellung, oder aber in die m-Stellung. Hier-nach sind die wichtigsten Substituenten in folgende Hauptklassen einzuteilen gewesen:

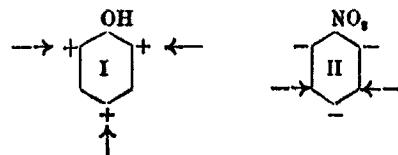
- o-p-Orientierung: OH, NH₂, Cl (Halogene), CH₃ (Alkyle).¹⁾
- m-Orientierung: NO₂, SO₃H, COOH.

Eine derartige Einteilung ist aber nur von recht bedingter Richtigkeit, denn Veränderungen der Reaktionsbedingungen vermögen die Orientierungsart der Substituenten, wie wir bald sehen werden, in das gerade Gegenteil zu verkehren. So nimmt vor allem schon die NH₂-Gruppe eine Zwitterstellung ein, da sie bei Ausführung der Substitution in konz. Schwefelsäure und bei nicht zu hoher Temperatur eine starke m-Orientierung äußert.

Fragen wir uns nach dem Grund einer bevorzugten o-p- oder m-Orientierung bei dem Benzolring, so scheint er — rein chemisch betrachtet — von zweierlei Art sein zu können. Entweder würde er darin zu suchen sein, daß durch den Einfluß des orientierenden Substituenten die in erhöhtem Maße der Reaktion zugänglichen Kernwasserstoffatome in ihrer Reaktionsfähigkeit positiv gesteigert worden sind (I), oder aber darin, daß jetzt umgekehrt die anderen, hier nicht so leicht in Reaktion tretenden Wasserstoffatome in ihrer Reaktionsfähigkeit gehemmt worden sind, so daß dann die weniger unter der

¹⁾ Die o-p-orientierenden Substituenten sind gleichzeitig nach der von mir festgelegten Stärkereihe, beginnend mit dem stärksten Einfluß, angeordnet. Für eine nähere Begründung der Stärkereihe, die über das hier gesteckte Thema hinausgehen würde, verweise ich auf meine erwähnte Schrift, S. 54.

Hemmung stehenden Wasserstoffatome zuerst ausgetauscht würden (II).

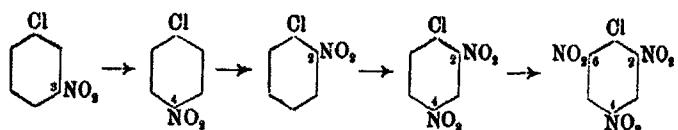


In dem erstenen Falle müßte die Substitution demgemäß leichter erfolgen, als diejenige des unbesetzten Benzolrings, in dem zweiten Falle könnte aber von einer solchen Reaktions erleichterung keine Rede sein.

Ein Vergleich des Verlaufs der entsprechenden Substitutionsreaktionen weist nun darauf hin, daß die o-p-Orientierung durch o-p-Reaktionsbegünstigung (I), die m-Orientierung hingegen durch o-p-Reaktionshemmung (II) erklärt werden darf. Tatsächlich läßt sich das mit einem o-p-orientierenden Substituenten besetzte Benzol in der Regel weit leichter nitrieren, sulfonieren oder chlorieren als das unbesetzte Benzol, wogegen bei dem mit einem m-orientierenden Substituenten besetzten Benzol die Reaktionen schwerer erfolgen. Aus dieser schwereren Reaktionsfähigkeit folgt sogar, daß der reaktionshemmende Einfluß im Falle der m-Orientierung sich bis in die m-Stellungen erstreckt (S. 10).

Bei der Platzbesetzung spielen also jedenfalls sowohl reaktionsbegünstigende als auch reaktionshemmende Einflüsse eine Rolle, und beide gelangen in den o-p-Stellungen am stärksten zum Ausdruck. Die beiden Arten von Einflüssen können aber sogar von einem und demselben Substituenten ausgeübt werden. So vermag eine Nitrogruppe zwar die Reaktionsfähigkeit ihrer o- und p-ständigen Wasserstoffatome in hohem Grade herabzudrücken, wie aus ihrer m-Orientierung hervorgeht. Sie macht dann aber ein gerade in der o- oder p-Stellung sitzendes Chloratom besonders leicht austauschbar.

m-Chlornitrobenzol läßt sich durch Erhitzen mit Natronlauge unter Druck allenfalls nur schwer in m-Nitrophenol umwandeln und gleicht damit in seinem Verhalten dem Chlorbenzol. Leicht gelingt aber eine solche Umwandlung im Falle des p-Derivates und besonders leicht beim o-Derivat (S. 31).



Demnach findet hier mit dem Heranrücken der Nitrogruppe an das Chloratom in der Stellungsfolge $m \rightarrow p \rightarrow o$ eine Steigerung der Reaktionsfähigkeit statt. Diese Reaktionsfähigkeit ist weiterhin nach dem Eintritt einer zweiten Nitrogruppe in o,p -Stellung noch mehr gesteigert und in höchstem Maße nach dem Eintritt einer dritten Nitrogruppe. Das Chlor-2,4-dinitrobenzol wird nämlich schon durch Kochen mit wässriger Sodalösung in das 2,4-Dinitrophenol umgewandelt, und noch schneller findet der Austausch schließlich beim 2,4,6-Trinitroderivat, dem Pikrylchlorid, statt, das bereits wie ein ausgesprochenes Säurechlorid sich verhält.

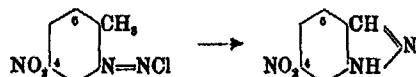
Aus den letzteren beiden Beispielen ersieht man, daß die Einflüsse von mehreren Nitrogruppen sich sogar addieren, wenn diese in m -Stellung zueinander sich befinden und damit gemeinsame o,p -Stellungen haben. Eine solche Addition scheint indessen nicht nur an die Nitrogruppen gebunden zu sein, sondern ganz allgemein bei allen Substituenten stattzufinden, die in m -Stellung zueinander stehen (S. 11). Bekannt ist z. B., daß auch Resorcin, oder m -Phenyldiamin weit leichter zu Kernsubstitutionen geneigt sind, als Phenol oder Anilin.

Die Reaktionsfähigkeit des Chloratoms der verschiedenen Chlornitrobenzole bleibt auch anderen Austauschreaktionen gegenüber von der gleichen Steigerungsfolge, und durchaus ähnlich verhalten sich fernerhin die Nitraniline, von denen beim Kochen mit Alkalien wieder nur das o - und p -Derivat, nicht aber das m -Derivat, glatt in Nitrophenol sich umwandeln lassen.

Besonders interessant ist dann noch, daß auch die Nitrotoluole der gleichen Gesetzmäßigkeit folgen, obwohl es sich bei ihnen um die Reaktionsfähigkeit der Methylwasserstoffatome, d. h. von aliphatisch gebundenen Wasserstoffatomen, handelt, die nur durch Vermittlung eines Zwischenatoms mit dem Kerne in Verbindung stehen. Eine solche Erstreckung des Einflusses über das Haftatom eines Substituenten hinaus

habe ich als „sekundäre Orientierungserscheinung“ bezeichnet (S. 73).

Bei den Nitrotoluolen findet also in gleichem Maße eine Steigerung der Reaktionsfähigkeit der Methylwasserstoffatome mit dem Heranrücken der Nitrogruppe im Sinne der Stellungsfolge $m \rightarrow p \rightarrow o$ statt. So läßt sich zwar diazotiertes o-Toluidin durch intramolekulare aliphatische Kupplung nur schwer und mit geringer Ausbeute in Indazol umwandeln, ganz glatt gelingt eine solche Indazolbildung aber im Falle des 4-, d. h. p- und besonders des 6-, d. h. o-Nitroderivates.



Andererseits lassen sich die Mononitrotoluole zwar nicht mit Benzaldehyd zu den entsprechenden Stilbenderivaten kondensieren, wohl aber das 2,4-Dinitrotoluol und am leichtesten das 2,4,6-Trinitrotoluol. In gleicher Weise verhalten sich die Nitrotoluole bei der Kondensation mit Nitrosodimethylanilin, die bei dem 2,4-Dinitrotoluol ausgezeichnet gelingt, nicht jedoch bei den Mononitrotoluolen.

Der reaktionsbegünstigende Einfluß der Nitrogruppe macht sich in bestimmten Fällen sogar ihren o-p-ständigen Kernwasserstoffatomen gegenüber geltend, so daß damit die Nitrogruppe jetzt ausgesprochen o-p-orientierend wird. So hat Meisenheimer¹⁾ festgestellt, daß bei der Einwirkung von Hydroxylamin auf m-Dinitrobenzol zwei Aminogruppen hintereinander in fast quantitativ verlaufender Reaktion in o-p-Stellung eintreten unter Bildung von m-Dinitro-m-phenyldiamin, — eine Reaktion, für die beim Benzolring bei solch glattem Verlauf keinerlei Analogie sonst zu finden ist.



Die für die Nitrogruppe festgelegte Tatsache, daß sie sowohl reaktionsbegünstigend als auch reaktionshemmend wirken kann, scheint wieder für sämtliche Substituenten Gültigkeit zu

¹⁾ Ber. 39, 2583 (1906).

besitzen. Beide Arten von Einflüssen würden — wie schon gesagt ist — am stärksten in den o- und am schwächsten in den m-Stellungen zum Ausdruck gelangen, so daß die Stärke der Einflüsse stets im Sinne der besprochenen Stellungsfolge $m \rightarrow p \rightarrow o$ zunehmen würde.

Das weist zwingend auf das Bestehen diagonaler Beziehungen oder Bindungen im Ringe hin. Ich habe so vor Jahren die folgende Schreibweise des Rings in Vorschlag gebracht (S. 43), bei der ich die durch Wellenlinien gekenn-



zeichneten diagonalen p-Bindungen als „anormal“ im Gegensatz zu den „normalen“ peripherischen und stabileren o-Bindungen bezeichnet habe. Die p-Stellungen sind hierbei etwas weiter voneinander entfernt gedacht als die o-Stellungen. Damit würde der gegen die Claussche Formulierung erhobene Haupteinwand fallen, daß nämlich wegen nicht genügend betonter Unterscheidung zwischen o- und p-Bindungen die p-Stellungen hier in genau den gleichen gegenseitigen Beziehungen zueinander wie die o-Stellungen sich befinden, so daß beide damit identisch würden. Einerseits würden ja nach der Clausschen Formulierung die beiden Stellungen direkt und andererseits noch auf vier weiteren Wegen, die je über zwei dazwischen gelagerte Kohlenstoffatome führen, miteinander in Verbindung stehen.

Allerdings würde nach den neueren, auf den Ergebnissen röntgenspektroskopischer Messungen beruhenden Anschauungen nicht anzunehmen sein, daß die gegenseitige Entfernung von zwei im Ringe miteinander verbundenen Kohlenstoffatomen in nennenswertem Maße verschieden sein kann. Bei zahlreichen Messungen ist bekanntlich die gegenseitige Entfernung von zwei aromatisch gebundenen Kohlenstoffatomen stets als zwischen 1,4 und 1,5 Å liegend gefunden worden, so daß hiernach die p-ständigen Kohlenstoffatome für eine Bindung eigentlich aus der Ringebene herausgebogen werden müßten.¹⁾

¹⁾ Vgl. Kurt Meyer, Naturwiss. 16, 784 (1928); Z. f. angew. Chem. 41, 985 (1928).

Aber andererseits ist neuerdings auch erwiesen worden, daß die Kohlenstoffatome der aromatischen Ringe gar kein reguläres Sechseck bilden, sondern abwechselnd in zwei parallelen Ebenen angeordnet sind.¹⁾ Dadurch wird bei der nun „gewellten“ Form der Ringe die Deutung der röntgen-spektroskopischen Messungen doch etwas erschwert. Außerdem ist zu beachten, daß durch die normalen peripherischen Bindungen das Gefüge des Rings bereits ziemlich bestimmt sein dürfte, so daß die diagonalen p-Bindungen, auch wenn sie für sich allein nicht existenzfähig wären, damit doch stabil werden und die Festigkeit des Rings sogar weiterhin steigern könnten. Von diesem Gesichtspunkte aus ließe sich das Bestehen von diagonalen p-Bindungen vielleicht doch mit den Befunden der röntgen-spektroskopischen Messungen in Einklang bringen.

Nach dem Gesagten halte ich mich für meine Ausführungen jedenfalls für berechtigt, das Bestehen von diagonalen Bindungen anzunehmen. Damit würde die m-Stellung in die entfernteste Beziehung zu dem orientierenden Substituenten geraten, und die p-Stellung würde einfach eine Art diagonaler, jedoch etwas entfernterer o-Stellung werden. Es wäre so erklärt, warum der Einfluß der Substituenten in der Stellungsfolge $m \rightarrow p \rightarrow o$ zunimmt. Dominiert hiernach die Reaktionsbegünstigung, dann resultiert o-p-Orientierung, dominiert die Reaktionshemmung, dann resultiert m-Orientierung, welch letztere demgemäß nichts weiter als eine Wegorientierung in die entfernteste Stellung sein würde.

Die Tatsache, daß bei direkter Einführung von Substituenten in den Kern das Verhältnis der entstehenden Isomeren oft in hohem Grade durch die Art der Reaktionsbedingungen — Temperatur, Lösungsmittel, Konzentrationsverhältnisse, Katalysatoren — verschoben werden kann, würde wohl dadurch zu erklären sein, daß durch die Reaktionsbedingungen die Reaktionsbegünstigung oder Reaktionshemmung in verschieden hohem Maße beeinflußt wird, wobei Bildung oder Vermeidung von Allagerungsverbindungen eine Rolle spielen könnten.

Wenn sodann bei o-p-Orientierung die o-Derivate meist

¹⁾ Vgl. Bergmann u. Mark, Ber. 62, 750 (1929).

in geringerer Menge als die p-Derivate entstehen, obwohl doch die o-ständigen Wasserstoffatome nach meinen Darlegungen am allerreaktionsfähigsten sein müßten, so liegt die Erklärung dafür vielleicht darin, daß hier eben eine Reaktionshemmung sich auszubreiten beginnt und so zuerst die Reaktionsfähigkeit der o-Stellungen in bestimmtem Maße herabdrückt. Jedenfalls findet unter geeigneten Umständen auch eine sehr begünstigte o-Orientierung statt, wie die fast einheitlich zu erreichende Salicylsäurebildung beweist. Im übrigen scheint der reaktionshemmende Einfluß ganz allgemein weiter sich ausbreiten zu können als der reaktionsbegünstigende Einfluß, denn der hemmende Einfluß macht sich in m-Stellung oft sehr deutlich noch bemerkbar, dagegen sind stärkere begünstigende Einflüsse in m-Stellung meines Wissens noch nicht nachzuweisen gewesen.

Wenn wir nun nach dem Grunde der Reaktionsbegünstigung und der Reaktionshemmung fragen, so darf er für die Reaktionshemmung vielleicht in der 1890 von Kehrmann¹⁾ zuerst aufgefundenen „räumlichen“ oder später vielfach so genannten „sterischen Hinderung“ gesucht werden. Für solche räumlichen Hinderungen sind bekanntlich anschließend vor allem von Viktor Meyer²⁾ sehr beweiskräftige Tatsachen erbracht worden. Bereits von Kehrmann ist damals u. a. die Ansicht geäußert worden, daß die m-orientierenden Substituenten gerade deshalb in die m-Stellung dirigieren, weil dieser Ort sich ihrem Einfluß am meisten entzieht, — eine Annahme, die in allgemeinerer Form sogar noch früher schon von Lellmann³⁾ gemacht worden war (S. 21).

Die Deutung der m-Orientierung durch räumliche Hinderung würde zudem der bereits erwähnten Tatsache gerecht, daß die an sich o-p-orientierende Aminogruppe bei Ausführung der Substitutionsreaktion in konzentrierterer Schwefelsäure, und sofern höhere Temperaturen vermieden werden, starke m-Orientierung äußert. Die Aminogruppe ist ja zur Salzbildung befähigt. Sie lagert Schwefelsäure an unter Bildung von Sulfaten und wird dadurch erheblich vergrößert. Die vergrößerte Gruppe er-

¹⁾ Ber. 23, 190 (1890); 41, 4857 (1908).

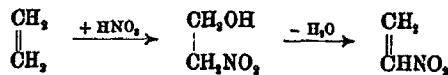
²⁾ Ber. 27, 510 (1894); 41, 4694 (1908).

³⁾ A. a. O.

schwert dann zufolge ihrer räumlichen Ausdehnung den Herantritt von Substituenten in o- oder p-Stellung und wird damit m-orientierend. Dies ist natürlich nur in dem Grade möglich, als die Gruppe nicht dissoziiert, wie es in der konzentrierteren Schwefelsäure und bei nicht zu hoher Temperatur auch in reichlichem Maße zutreffend ist (S. 24). Bei Steigerung der Temperatur oder bei Acylierung der Aminogruppe, die so keine Salze mehr bilden kann, schwindet tatsächlich die m-Orientierung wieder.

Den Grund für die Reaktionsbegünstigung sodann glaubte ich in einer durch den eingetretenen Substituenten zufolge erhöhten „Affinitätsanspruchs“ veranlaßten Affinitätsverschiebung suchen zu dürfen, infolge deren in den reaktionsbegünstigten Stellungen ein Affinitätsmangel auftreten würde. Der Affinitätsmangel wäre gleichbedeutend mit Bindungslockerung und damit einer Erleichterung der Substitutionsreaktion (S. 36).

Diese Erklärung der Reaktionsbegünstigung durch Bindungslockerung hätte naturgemäß zur Voraussetzung, daß die Austauschreaktionen direkt erfolgen, ohne daß also erst eine Anlagerung unter Lösung echter Bindungen vorauszugehen hätte. Eine solche „direkte“ Substitution würde allerdings nach den zur Zeit vorherrschenden, vor allem schon von Emil Fischer vertretenen Anschauungen über den Substitutionsvorgang nicht sehr wahrscheinlich sein. Hiernach neigt man vielmehr der Annahme einer „indirekten“ Substitution zu, bei der eine echte Anlagerung vorausginge, — eine Annahme, die erneut wieder durch die schönen Untersuchungen Wielands¹⁾ über den Nitrierungsvorgang gefestigt worden ist. Wieland hat gefunden, daß Salpetersäure sich an die Kohlenstoffdoppelbindungen des Äthylens und seiner Derivate zum Teil überraschend leicht unter Bildung von Nitroalkoholen anlagert und daß aus den letzteren durch Einwirkung wasserentziehender Mittel das eigentliche Substitutionsderivat zu erhalten ist.



¹⁾ Ber. 52, 898 (1919); 54, 1770, 1776 (1921); 55, 2246 (1922).

Für den Benzolkern nimmt Wieland dann an, daß der zuerst hier entstehende Nitroalkohol besonders labil sei, weil die aufgerichtete Doppelbindung bei dem aromatischen Grundsystem keinen Bestand habe, so daß unter Abgabe von Wasser rasch Übergang in das Nitrobenzol erfolge.

Diese letztere Schlußfolgerung indessen, daß auch den aromatischen Substitutionen stets eine echte Anlagerung vorausgeht, scheint mir experimentell nicht genügend gestützt zu sein. Zudem können die mehrfachen Bindungen der Kohlenstoffatome des Benzolrings den aliphatischen Doppelbindungen wohl nur mit Vorsicht an die Seite gestellt werden. Andererseits würde nach der Auffassung Alfred Werners für die Einleitung der Substitution schon eine in der äußeren Sphäre vorausgehende Anlagerung genügen, so daß eine echte Lösung vorhandener Bindungen damit gar nicht nötig wäre.

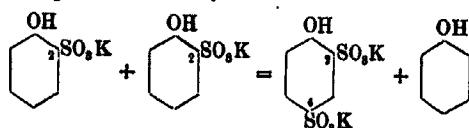
Eine indirekte Substitution unter vorausgehender echter Lösung von Bindungen mag ja wohl in bestimmten Fällen, wie etwa bei Chlorierungen, wo die Bildung labiler Anlagerungsprodukte in der Regel tatsächlich nachzuweisen ist, zutreffend sein. Aber es gibt auch verschiedene Austauschreaktionen, bei denen eine Erklärung durch vorausgehende echte Anlagerungen weniger Wahrscheinlichkeit für sich hat. Ich erinnere an die Umlagerung des Hydrazobenzols in Benzidin oder von phenylkohlensaurem Natrium in das Salz der Salicylsäure, weiterhin an die leicht erfolgende Umlagerung der Phenylsulfaminsäure, des Phenylhydroxylamins und Phenylnitro- oder Phenylchloramins, d. h. der in dem Aminorest durch eine Sulfonsäure-, Hydroxyl- oder Nitrogruppe oder ein Chloratom substituierten Aniline, in o- oder p-Sulfanilsäure, -Aminophenol, -Nitranilin oder -Chloranilin.¹⁾

Besonders interessant ist dann noch die beim einfachen trockenen Erhitzen des Natrium- oder Kaliumsalzes der α -Naphthylamin-4-sulfonsäure auf 200—250° erfolgende Umwandlung in das Salz der 2-Sulfonsäure, ohne daß hierbei ein Schmelzen eintritt.

Alle diese Umlagerungen sind zwar intramolekularer Natur, aber schließlich handelt es sich auch bei ihnen letzten Endes

¹⁾ Bradfield u. Orton, Chem. Zentralbl. 1929, II, 555.

doch um eine ausgesprochene Austauschreaktion. Gelegentlich habe ich indessen sogar eine bimolekulare verlaufende Reaktion dieser Art aufgefunden, bei der die Umlagerung wohl gleichfalls nur durch eine reine Austauschreaktion erklärt werden kann. Ich stellte fest, daß beim trockenen Erhitzen der Salze der Phenol-*o*-sulfinsäure — in weniger rasch verlaufender Reaktion auch der *p*-Säure —, und zwar vor allem im Falle des ohne Krystallwasser krystallisierenden Kaliumsalzes, hier momentan bei 255—260°, unter scheinbarer Verflüssigung infolge Abspaltung von freiem Phenol das Salz der Phenol-2,4-disulfinsäure gebildet wird.¹⁾



Hierzu möchte ich bereits an dieser Stelle darauf hinweisen, daß auch die Acidität, die hier wohl als Grad der Reaktionsfähigkeit von Wasserstoffatomen betrachtet werden darf, nach einigen noch folgenden Beispielen in dem gleichen Maße durch reaktionsbegünstigende Einflüsse gesteigert zu werden scheint, wie die besprochene Reaktionsfähigkeit der Kernsubstituenten. Das führt zu der Annahme, daß der Vorgang der Substitution prinzipiell nicht verschieden von der Salzbildung der Säuren, d. h. dem Austausch ihrer Wasserstoffatome durch ein Metallatom, ist, und wenn der Salzbildung der Säuren keine Anlagerung etwa von Metallhydroxyden vorausgeht, dann braucht ganz allgemein auch der Substitution keine Anlagerung unter Lösung echter Bindungen vorauszugehen.

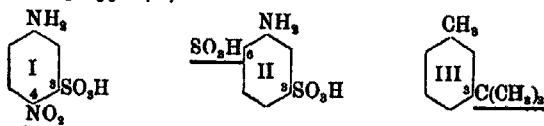
Die bis jetzt besprochenen reaktionsbegünstigenden und reaktionshemmenden Einflüsse der orientierenden Substituenten reichen zu einer Erklärung der Orientierungerscheinungen noch nicht aus. Auch der eintretende Substituent äußert seine besondere Neigung für eine bestimmte Stellung, was ich als „Selbstorientierung“²⁾ bezeichnet habe. So besitzt nach meinen Feststellungen die eintretende Nitrogruppe überraschen-

¹⁾ Ber. 43, 1415 (1910).

²⁾ Dies. Journ. [2] 89, 70 (1914); Z. f. angew. Chem. 27, 87 (1914).

derweise von sich aus das Bestreben, in o-Stellung zu einem bereits vorhandenen m-orientierenden Substituenten, vor allem also einer Nitro-, Sulfosäure- oder Carboxylgruppe, sich zu setzen. Eine eintretende Sulfosäuregruppe dagegen meidet gerade solche o-Stellungen grundsätzlich. Tatsächlich sind beim Nitrieren von Nitrobenzol, Benzolsulfosäure und Benzoësäure bisher neben dem m-Derivat nur geringe Mengen p-Derivat, aber 10%, ja sogar 40% und 30% o-Derivat erhalten worden. Unter den Sulfonierungsprodukten dieser Verbindungen hingegen ist meines Wissens noch niemals auch nur eine Spur o-Derivat nachzuweisen gewesen.

Noch klarer zeigt sich das unterschiedliche Verhalten der beiden eintretenden Gruppen bei der m-Sulfanilsäure, bei der durch die m-ständige Aminogruppe die m-Orientierung der Sulfosäuregruppe gänzlich ausgeschaltet ist, was einer allgemein anzutreffenden Gesetzmäßigkeit entspricht (S. 17). Beim Nitrieren dieser m-Sulfanilsäure, die hierfür erst zu acylieren ist, tritt die Nitrogruppe zum mindesten fast ausschließlich in 4- d. h. o-Stellung zu der Sulfosäuregruppe (I), beim Sulfonieren der Säure aber besetzt die neu eintretende Sulfosäuregruppe nur die 6- d. h. p-Stellung der schon vorhandenen Sulfosäuregruppe (II).



Auch die bekannte Bildung des technisch wichtigen tertiären m-Butyltoluols (III) durch Kondensation von Toluol mit tertiärem Butylchlorid oder -bromid bei Anwesenheit von Aluminiumchlorid wäre hier zu nennen. Zwar führt die Kondensation von Toluol mit einfacheren Alkyhalogeniden in normaler Weise zu den o- und p-Derivaten, aber im Falle der Kondensation mit tertiärem Butylhalogenid entsteht überhaupt kein o-Derivat und andererseits bereits eine solche Menge m-Derivat — vermutlich zufolge der gesteigerten räumlichen Ausdehnung der tertiären Butylgruppe —, daß das m-Derivat dadurch technisch gewonnen werden kann.¹⁾ Es wird schließ-

¹⁾ A. Baur, Ber. 24, 2832 (1891).

lich durch dreifache Nitrierung in den sog. künstlichen Moschus umgewandelt.

Mit der Selbstorientierung dürfte die Anzahl der orientierenden Einflüsse immer noch nicht erschöpft sein. Jedenfalls treten bei den Substitutionsreaktionen oft ganz überraschende Störungen auf, für die ich noch keine bestimmte Erklärung zu finden vermochte habe. Ich habe so u. a. festgestellt, daß die anscheinend einheitlich in p-Stellung erfolgende Sulfonierung des Chlorbenzols unter einer gewissen Reaktionserschwerung vor sich geht. Die Aufklärung dieses einzigen bis jetzt von mir beobachteten oder mir zur Kenntnis gelangten Falles einer mit Reaktionshemmung verbundenen p-Orientierung halte ich von der höchsten Wichtigkeit und habe deshalb die Untersuchung des merkwürdigen Ausnahmefalles erneut wieder aufgenommen.

Was nun die allgemeinere Gültigkeit der bei den Chlor-nitrobenzolen, Nitranilinen und Nitrotoluolen angetroffenen Gesetzmäßigkeit anbetrifft, daß die Austauschfähigkeit eines Substituenten oder von Teilen eines solchen mit dessen Heranrücken an einen anderen Substituenten wächst, d. h. im Sinne der Stellungsfolge m → p → o, so vermochte ich in der Literatur nicht sehr viele Angaben über Beobachtungen dieser Art zu finden. Es nahm aber in den mir bekannt gewordenen oder von mir selbst noch festgestellten Fällen dieser Art, zu denen ich jetzt auch die Veränderung der Acidität rechne, die Austauschfähigkeit fast durchweg in dem genannten Sinne zu oder auch ab, was damit wieder auf das Vorwalten bald von reaktionsbegünstigenden, bald von reaktionshemmenden Einflüssen weisen würde.

Die der Regel gehorgenden Fälle sind die folgenden.

I. Zunahme im Sinne der Stellungsfolge m → p → o

a) Allgemeinere Reaktionsfähigkeit:

Nitrobenzolsulfosäuren: Umwandlung in Säurechloride.¹⁾

Aminobenzolsulfosäuren: Hydrolytische Abspaltung der Sulfosäuregruppe,

Ersatz der Sulfosäuregruppe durch Brom.²⁾

¹⁾ Obermiller, dies. Journ. [2] 89, 71 (1914).

²⁾ Obermiller, dies. Journ. [2] 84, 451 (1911).

Phenolsulfonsäuren: Hydrolytische Abspaltung der Sulfon-säuregruppe,
Ersatz der Sulfonsäuregruppe durch Brom,
Umlagerung der Kaliumsalze beim trockenen Erhitzen in Salze von Disulfonsäure unter Freiwerden von Phenol.¹⁾
Methoxytriphenylcarbinole: Reduktion zu den Methoxytriphenylmethanen.²⁾

b) Acidität:

| | | |
|--------------------|------------------------------------|----------------------------|
| Nitrophenole, | Aminobenzolsulfon- | Nitraniline. ³⁾ |
| Nitrobenzoësäuren, | säuren, | |
| | Phenolsulfonsäuren ⁴⁾ , | |

II. Abnahme im Sinne der Stellungsfolge m → p → o

a) Allgemeinere Reaktionsfähigkeit:

Toluylsäuren: Veresterung.⁴⁾
Kresole: Veresterung.⁵⁾
Toluidine: Kondensation mit Allylbromid.⁶⁾
Nitraniline: Kondensation mit p-Nitrosobenzaldehyd.⁶⁾

b) Acidität:

Aminobenzoësäuren.¹⁾

Besonders bemerkenswert ist dabei noch, daß die Zunahme einer allgemeineren Reaktionsfähigkeit bei den Aminobenzolsulfonsäuren und Phenolsulfonsäuren Hand in Hand mit einer Steigerung der Acidität geht, daß bei den Nitranilinen aber gerade wieder das Umgekehrte der Fall ist. In ähnlicher Weise verläuft bei den Nitrobenzoësäuren die Stellungsfolge im Falle der Acidität im zunehmenden Sinne der Reaktionsbegünstigung, bei den Aminobenzoësäuren aber in dem abnehmenden Sinne der Reaktionshemmung, wogegen sie dann wieder bei den Aminobenzolsulfonsäuren im zunehmenden Sinne weiterschreitet.

¹⁾ Obermiller, dies. Journ. [2] 84, 451 (1911).

²⁾ H. Kauffmann u. Pannwitz, Ber. 45, 766 (1912).

³⁾ Joh. Thiele, Ann. Chem. 347, 142 (1906). Die Zunahme der Acidität hier ist natürlich einer Abnahme der Basizität gleichzusetzen.

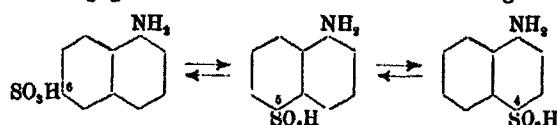
⁴⁾ V. Meyer, Ber. 28, 1265 (1895).

⁵⁾ Panoff, Chem. Zentralbl. 1903, I, 1128.

⁶⁾ Alway u. Gortner, Chem. Zentralbl. 1907, I, 886.

Derartige Umkehrungen der Stellungsfolge sind schon bei Änderungen der Reaktionsart anzutreffen. So läßt sich, worauf bereits Lellmann¹⁾ hingewiesen hat, bei den drei Oxybenzoësäuren die Carboxylgruppe des o-Derivates am leichtesten und diejenige des m-Derivates am schwersten mit verdünnten Säuren abspalten, und ähnlich schwer ist auch bei der Benzoësäure selbst die Carboxylgruppe abzuspalten. Umgekehrt läßt sich nun aber nur die Benzoësäure oder die m-Oxybenzoësäure mit Natriumamalgam zu dem entsprechenden Benzylalkohole reduzieren, nicht jedoch die p- oder die o-Oxybenzoësäure.

In gleicher Weise läßt sich im Falle des Naphthalinrings bei den α -Naphthylamin-4-, -5- und -6-sulfonsäuren die entferntest und dazu in einer weniger reaktionsbegünstigten β -Stellung stehende, 6-ständige Sulfonsäuregruppe durch Erhitzen mit verdünnten Säuren am schwersten und die 4-ständige Gruppe am leichtesten hydrolytisch abspalten. In der Alkalischmelze hingegen verhalten sich die drei Säuren gerade um-



gekehrt, so daß nun die 4-Sulfonsäuregruppe am schwersten und die 6-ständige Gruppe am leichtesten durch die Hydroxylgruppe zu ersetzen ist.²⁾

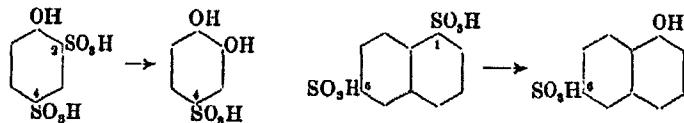
Zu einem derart anormalen Verhalten in der Alkalischmelze neigen, wie es scheint, vor allem die Aminosulfonsäuren. Hierfür gibt es auch beim Benzolring ein Beispiel. So wird bei der Verschmelzung der bereits erwähnten, durch Weiter-sulfonierung von m-Sulfanilsäure entstehenden Anilin-3,6-di-sulfonäsäure nicht die o- d. h. 6-ständige, sondern die m-d. h. 3-ständige Sulfonsäuregruppe zuerst durch Hydroxyl ersetzt (vgl. S. 271) unter Bildung der 1,3-Aminophenol-6-sulfonäsäure.



¹⁾ Prinzipien der organischen Synthese, S. 15. Berlin 1887, Oppenheim. Hemmelmayer, Monatsh. Chem. 34, 365 (1913).

²⁾ Friedländer u. Lucht, Ber. 26, 8028 (1898).

Im allgemeinen werden aber in der Alkalischmelze doch diejenigen Sulfonsäuregruppen zuerst ausgetauscht, die auch mit verdünnten Säuren am leichtesten sich abspalten lassen. Dies sind im Falle des Benzolrings vor allem die zu einem o-p-orientierenden Substituenten o-ständigen und im Falle des Naphthalinrings die α -ständigen Sulfonsäuregruppen. Tatsächlich wird beim vorsichtigen Verschmelzen der Phenol-2,4-disulfonsäure die Brenzcatechin-4-sulfonsäure und aus der 1,6-Naphthalindisulfonsäure die α -Naphthol-6-sulfonsäure erhalten (S. 144).



Nach allem darf so im Falle der Disubstitutionsderivate des Benzols — je nach dem Vorherrschen der reaktionsbegünstigenden oder reaktionshemmenden Einflüsse — die Zu- oder Abnahme der Reaktionsfähigkeit des einen oder anderen der beiden Substituenten mit deren Zusammenrücken im Sinne der Stellungsfolge m → p → o als normal bezeichnet werden. Aber vereinzelt ist auch einmal eine andere Stellungsfolge nachzuweisen gewesen, und weiterhin haben sogar Aciditätsbestimmungen, die auf verschiedenem Wege vorgenommen worden sind, zu verschiedenen Ergebnissen geführt.¹⁾ Es ergibt sich so die zwingende Notwendigkeit, alle diese Fälle nochmals einer näheren Prüfung zu unterziehen. Jedenfalls kann aber in bestimmten Fällen ein abweichendes Verhalten mit Sicherheit angenommen werden.

Ein solches abweichendes Verhalten könnte da, wo etwa die Reaktionsfähigkeit eines p-ständigen Substituenten besonders bevorzugt sein sollte, auf das Vorherrschen einer Reaktionshemmung in den o-Stellungen bei sonstiger Reaktionsbegünstigung zurückzuführen sein, wie ich ähnlich auch bei der o-p-Kernsubstitution eine bevorzugte p-Besetzung zu erklären versucht habe. Weiterhin könnten die Störungen auf tautomere Zustände der Ringe hinweisen, wie sie längst

¹⁾ Vgl. Obermiller, Z. f. anorg. Chem. 59, 79 (1908); dies. Journ. [2] 84, 454 (1911).

schon angenommen worden sind. Hier müßten dann aber wohl die Diagonalringe — wenigstens vom Standpunkte der Orientierungerscheinungen aus — als der bevorzugte Zustand anzusehen sein. Auch mit einer Deformierung der Ringe durch den Eintritt von Substituenten wäre zu rechnen, durch die vor allem die gegenseitigen räumlichen Beziehungen und damit die räumlichen Hinderungen beeinflußt würden. Sodann spielen vermutlich die Bewegungszustände der einzelnen Atome oder Atomgruppen innerhalb der Ringe eine Rolle (S. 91)¹), die bei den verschiedenen Isomeren von verschiedener Größe sein könnten, was wiederum vor allem die räumliche Hinderung in entsprechendem Sinne beeinflussen würde.

Schließlich wäre auch bei den verschiedenen Isomeren an eine verschieden große Neigung zur Bildung von Anlagerungsverbindungen mit dem Lösungs- oder Reaktionsmittel zu denken, was fraglos mit einer Änderung der Reaktionsfähigkeit verbunden sein würde. Daß Anlagerungsverbindungen solcher Art möglich sind, geht aus den von Hantzsch²) festgestellten anomalen Gefrierpunktsdepressionen hervor, welche Verbindungen wie Essigester oder Anthrachinon zeigten, sobald die Messungen in konzentrierterer Schwefelsäure ausgeführt wurden.

Aus alledem ergibt sich mit großer Deutlichkeit, daß die Fragen der Orientierungerscheinungen äußerst verwickelter Natur sind, so daß eine restlose Deutung hier noch lange auf sich warten lassen wird, daß indessen gleichwohl schon wertvolle Gesetzmäßigkeiten von allgemeinerer Gültigkeit sich heraus schälen lassen.

Vergleichen wir die beim Benzolring gemachten Erfahrungen mit denen beim Naphthalinring, so finden wir, daß dieses Ringsystem in seiner Struktur dem Benzolring zwar recht ähnlich ist, in wichtigen Einzelheiten aber starke Abweichungen aufweist und im übrigen wesentlich komplizierter aufgebaut sein muß.

Die wichtigsten bisherigen Feststellungen für die feinere

¹) Vgl. auch A. v. Weinberg, Kinetische Stereochemie der Kohlenstoffverbindungen, S. 18. Braunschweig 1914, Vieweg & Sohn.

²) Z. f. physik. Chem. 61, 257 (1908).

Struktur des Naphthalinrings dürften von Bamberg¹⁾ stammen, der gezeigt hat, daß die beiden Einzelringe des Naphthalins von dem System des eigentlichen Benzols etwas verschieden sind und daß erst dann, wenn der aromatische Charakter des einen der Ringe zerstört ist, wozu schon die etwa in 1,4-Stellung erfolgende Anlagerung von zwei Wasserstoffatomen genügt, der andere Ring einen echten Benzolring darstellt.

In dem Streit, ob die beiden Ringhälfte symmetrisch oder unsymmetrisch gebaut sind, haben die Meinungen bis in die neueste Zeit hinein mehrfach gewechselt²⁾, so daß die Frage noch immer ungeklärt ist. Ich selbst möchte aber einem symmetrischen Bau mich zuneigen, denn tatsächlich ist bis jetzt je nur eine Modifikation der α - und β -Substitutionsderivate nachzuweisen gewesen. Weiterhin haben sich die aus dem symmetrisch gebauten 2,6-Naphthylendiamin hergestellten gemischten Diazofarbstoffe bei wechselnder Reihenfolge der eingeführten Komponenten stets als identisch erwiesen.³⁾

Der aromatische Charakter des Naphthalins ist gegenüber demjenigen des Benzols merklich zurückgedrängt. Das äußert sich vor allem in der leichteren Hydrierbarkeit des Naphthalins, zufolge der — je nach den Arbeitsbedingungen — unverhältnismäßig rasch entweder nur 4 oder sogar direkt 10 Wasserstoffatome aufgenommen werden, was der Hydrierung entweder nur des einen oder gar sofort beider Ringe entspricht.⁴⁾

Über das Auftreten der Orientierungserscheinungen beim Naphthalinring ist sodann zu sagen, daß solche bereits beim unbesetzten Ring zum Ausdruck gelangen. Tatsächlich sind sämtliche Wasserstoffatome des Naphthalins leichter austauschbar als diejenigen des Benzols. Wenn dabei die α -ständigen Wasserstoffatome besonders leicht auszutauschen sind und noch leichter also als die β -ständigen, so vermag das wohl dadurch eine Erklärung zu finden, daß das Naphthalin als ein o-Xylolderivat aufgefaßt werden kann und die α -ständigen Wasserstoffatome damit einfach als o-ständig zu betrachten sind.

¹⁾ Ann. Chem. 257, 82 (1890).

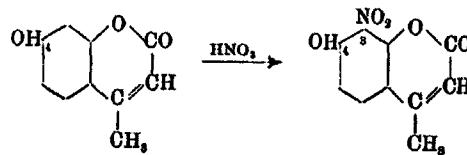
²⁾ Vgl. Willstätter u. King, Ber. 46, 580 (1913).

³⁾ A. v. Weinberg, a. a. O. S. 58.

⁴⁾ Willstätter u. Seitz, Ber. 56, 1388 (1923).

Die o-ständigen Wasserstoffatome würden aber nach meinen bei dem Benzol gemachten Ausführungen an sich stets am reaktionsfähigsten sein. Daß das dort praktisch meist nicht der Fall ist, sondern die p-ständigen Wasserstoffatome in der Regel bevorzugt sind, habe ich dadurch zu erklären versucht, daß in den o-Stellungen auch die Reaktionshemmungen zuerst auftreten. Diese Reaktionshemmungen glaubte ich auf räumliche Hinderung zurückführen zu dürfen, die nach seit langem anerkannter Auffassung die Reaktionsfähigkeit von o-Stellungen in besonders starkem Maße herabzudrücken vermag. Die so auch bei den α -Stellungen des Naphthalinrings an sich an zunehmende räumliche Hinderung würde nun durch die gegenseitige Abdrängung der beiden Ringhälfte voneinander sehr vermindert sein, so daß dadurch die o-Begünstigung die volle Oberhand gewinne.

Eine Stütze für diese meine Annahme bietet eine schon vor längerer Zeit von mir bei einem reinen Benzolabkömmling gemachte Beobachtung.¹⁾ Ich stellte fest, daß bei der in Schwefelsäure erfolgenden Nitrierung des β -Methylumbelliferos, eines Oxycumarins, die eintretende Nitrogruppe ausschließlich die der α -Stellung des Naphthalins zu vergleichende Stellung 3 besetzt.



Die Erklärung suche ich auch hier vor allem in der ringförmigen Abdrängung des Lactonkomplexes von der Stellung 3 und der damit verbundenen räumlichen Entlastung dieser Stellung, so daß nun eine einheitliche Substitution sogar zwischen zwei vorhandene Substituenten hinein erfolgt.

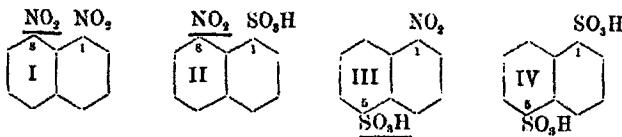
Die α -Substitution ist beim Naphthalinring also durchaus bevorzugt und führt so im Falle der Nitrierung zu einer beinahe einheitlichen Bildung des α -Nitroderivates. Bei der Sulfonierung hingegen ist unter gewissen Bedingungen auch eine bevorzugte β -Substitution möglich. Bei verhältnismäßig niedriger

¹⁾ H. v. Pechmann u. J. Obermiller, Ber. 34, 660 (1901).

Temperatur wird hier zwar zur Hauptsache die α -Sulfonsäure, bei höherer Temperatur aber die β -Sulfonsäure gebildet. Das scheint seinen Grund darin zu haben, daß die Sulfonierung eine umkehrbare Reaktion darstellt und daß die Wiederabspaltung der Sulfonsäuregruppe im Falle der α -Säure mit größerer Leichtigkeit als im Falle der β -Säure erfolgt. Diese β -Säure, die auch bei niedrigerer Temperatur immer in gewisser Menge entsteht, bildet schließlich bei höherer Temperatur, bei welcher der labile Charakter der α -Säure mehr und mehr wächst, zufolge ihrer größeren Stabilität das Hauptprodukt.

Erklärungen dieser Art, die längst schon von anderer Seite gegeben worden waren, sind auch im Falle des Benzols u. a. für die Umwandlung der bei verhältnismäßig niedriger Temperatur in reichlicher Menge gebildeten Phenol- α -sulfonsäure in die p -Säure bei nachträglichem Erhitzen des Reaktionsgemenges gültig, wie ich experimentell bestätigen konnte.¹⁾

Was sodann den orientierenden Einfluß von eingetretenen Substituenten beim Naphthalinring anbetrifft, so ist fürs erste zu sagen, daß m -Orientierung bei diesem Ringe vollkommen fehlt. Sie verwandelt sich hier, der Erklärung beim Benzolring als „Orientierung in die entfernteste Stellung“ entsprechend, in eine Orientierung in den anderen Ring. Demgemäß wird bei der Nitrierung von α -Nitronaphthalin oder Naphthalin- α -sulfonsäure zur Hauptsache das 1,8-Derivat (I und II) und in geringerem Maße das 1,5-Derivat gebildet, und bei der Sulfonierung der beiden Verbindungen entsteht dieses 1,5-Derivat mehr oder weniger ausschließlich (III und IV), sofern wenigstens zur Erzielung einer α -Sulfonierung bei verhältnismäßig niedriger Temperatur gearbeitet wird. Das 1,8-Derivat entsteht in den letzteren beiden Fällen überhaupt nicht.



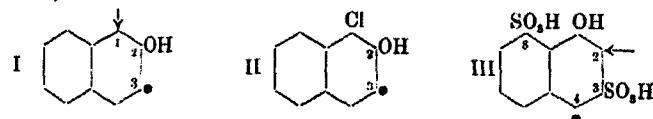
¹⁾ Ber. 40, 3626 (1907).

Hier liegt somit die gleiche Selbstorientierung wie im Falle des Benzolrings vor. Die Nitrogruppe sucht sich möglichst in die Nähe einer schon vorhandenen Nitro- oder Sulfonsäuregruppe zu setzen, was bei einer Orientierung in den anderen Kern die peri-Stellung ist (I und II), die Sulfonsäuregruppe hingegen meidet eine solche Stellung grundsätzlich (III und IV).

Die Orientierung in den anderen Kern findet in gleicher Weise auch im Falle der Nitrierung oder Sulfonierung von β -Nitronaphthalin oder Naphthalin- β -sulfonsäure statt, was mit der beim Benzol gemachten Feststellung wieder zusammenstimmt, daß die Reaktionserschwerung der Nitro- oder Sulfonsäuregruppe sich bis in die m-Stellungen, also auf den ganzen Kern, erstreckt.

Die o-p-Orientierung sodann ist beim Naphthalinring nur in dem Falle dieselbe wie beim Benzolring, wo der orientierende Substituent in α -Stellung sich befindet. Beim Nitrieren, Sulfonieren oder Chlorieren des α -Naphthols werden jedenfalls als erste Substitutionsderivate durchweg die 2- und 4-Abkömmlinge erhalten. Es folgt daraus, daß die α -Kohlenstoffatome des Naphthalinrings in durchaus ähnlichen Bindungsverhältnissen wie die Kohlenstoffatome des Benzolrings sich befinden.

Anders ist es aber mit den β -Kohlenstoffatomen des Naphthalinrings. Beim β -Naphthol z. B. erstreckt sich die o-p-Orientierung zwar in normaler Weise nach der benachbarten α -Stellung 1, nicht jedoch nach der andererseits benachbarten β -Stellung 3, wie schon Bamberger gezeigt hat. So kuppelt eine Diazoverbindung mit β -Naphthol ganz glatt in 1-Stellung (I), aber ein bereits in 1-Stellung besetztes β -Naphthol, wie etwa 1-Chlor- β -naphthol, ist zu einer Kupplung dann in 3-Stellung nicht befähigt (II). Der reaktionsbegünstigende Einfluß der Hydroxylgruppe vermag sich demnach wohl von 2 nach 1, nicht aber von 2 nach 3 zu erstrecken (S. 132).



In gleicher Weise wie der reaktionsbegünstigende Einfluß sich nicht von 2 nach 3 erstrecken kann, gilt dies auch für den reaktionshemmenden Einfluß. Die 3-ständige Sulfonsäuregruppe der α -Naphthol-3-sulfosäuren, wie etwa der α -Naphthol-3,8-disulfosäure (III), vermag zwar die Kupplung in der dazu benachbarten α -Stellung 4 annähernd vollkommen zu verhindern, nicht aber die Kupplung in Stellung 2, die glatt erfolgt.

Es können demnach die 2,3-Stellungen des Naphthalinrings nicht als eigentliche o-Stellungen angesehen werden, und ebenso natürlich nicht die 6,7-Stellungen, sofern man wenigstens den beiden Ringhälften die gleiche Struktur zuerkennt. Darin kann auch eine Erklärung dafür gesucht werden, daß zwar nach der bekannten Sulfonierregel von Armstrong-Wynne zwei Sulfonsäuregruppen beim Naphthalin nicht in o-Stellung zueinander treten können, daß aber tatsächlich bei der Weitersulfonierung der β -Amino- oder β -Naphthol-7-sulfosäure eine 3,6,7-Trisulfosäure oder eine 1,3,6,7-Tetrasulfosäure gebildet wird¹⁾, die 6,7-ständige o-Disulfosäuren — im Sinne der bisherigen Auffassung — sein würden.

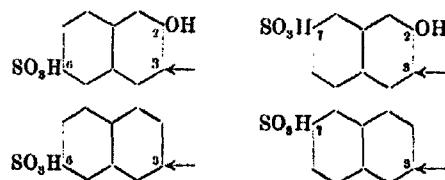


Die Ausnahme ist nach dem Gesagten aber nur eine scheinbare, denn die 6,7-Stellungen sind ja gar nicht als echte o-Stellungen anzusprechen.

Nun gibt es allerdings einige Fälle, die auf das Bestehen von normalen 2,3-Beziehungen weisen könnten. So sind bekanntlich aus den β -Naphthol-6- und -7-sulfosäuren durch Weitersulfonierung die 3,6- und 3,7-Disulfosäuren zu erhalten. Diese Substitution in 3-Stellung kann aber nicht als stichhaltiger Beweis für die Erstreckung eines orientierenden Einflusses der Hydroxylgruppe von 2 nach 3 gelten, denn die gleichen Stellungen werden auch beim Weitersulfonieren der hydroxylfreien Naphthalin- β -sulfosäure besetzt unter Bil-

¹⁾ Dressel u. Kothe, Ber. 27, 1193 (1894).

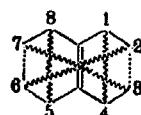
dung der 3,6- und 3,7-Disulfonsäuren, die in der Regel als 2,7- und 2,6-Säuren bezeichnet werden.



Mit schon größerer Berechtigung könnte die Bildung der 2,3-Oxynaphthoësäure durch Umlagerung des β -naphthylkohlensauren Natriums bei 200—250° auf das Erstrecken eines orientierenden Einflusses von 2 nach 3 hinweisen. Aber streng beweisend ist auch dieser Fall nicht, denn die Umlagerung der Carboxylgruppe in die 3-Stellung könnte einfach durch eine bei der hohen Temperatur nicht sehr überraschende Umlagerung in die einzige noch freie β -Stellung der Ringhälfte erklärt werden.

Zwischen den 2,3- oder 6,7-Stellungen erscheint der Naphthalinring somit förmlich wie abgeschnitten, so daß ein Bestehen von normalen 2,3- oder 6,7-Bindungen nicht anzunehmen ist. Andererseits zeigt es sich, daß dafür bestimmte 2,6- oder 3,7-Bindungen vorhanden sein müssen, die jeweils diejenigen beiden Paare von β -Stellungen der zwei Ringhälften miteinander verbinden würden, die nach der üblichen Schreibweise des Rings in der größten gegenseitigen Entfernung sich befinden. β -Naphthol wird nämlich sowohl beim Nitrieren und Sulfonieren, als auch beim Chlorieren, hintereinander in 1- und in 6-Stellung besetzt, so daß damit der orientierende Einfluß eines 2-ständigen Substituenten sowohl nach 1 als auch nach 6 sich erstrecken würde.

Wir kämen damit etwa zu der folgenden Strukturformel, bei der ich die zwischen den 2,3- und 6,7-Stellungen wohl kaum ganz abzuleugnenden Bindungen gestrichelt gezeichnet habe.



Die von mir vermuteten 2,6- oder 3,7-Bindungen möchte ich als „amphi“-Bindungen bezeichnen, im Anklang an das Willstätter sche amphi-, d. h. 2,6-Naphthochinon. Durch diese amphi-Bindungen könnte eine stärkere Deformierung des Ringsystems bedingt sein, infolge deren nun die 2,3- und 6,7-Stellungen in eine außergewöhnlich große gegenseitige Entfernung geraten. Eine solche Entfernung würde für das passive Verhalten der 2,3- oder 6,7-Stellungen eine ausreichende Erklärung bieten, sofern sie größer wäre, als diejenige von p-Stellungen. Natürlich würde dann die zwischen den 2,3- oder 6,7-Stellungen noch anzunehmende Bindung — ähnlich wie bei den p-Bindungen — in erster Linie wieder nur durch das sonstige Ringgefüge zusammengehalten werden, und der reaktionsbegünstigende wie auch reaktionshemmende Einfluß eines Substituenten würde so bei der großen Entfernung der beiden Stellungen nur in äußerst geschwächtem Maße von der einen zu der anderen Stellung hin sich erstrecken.

Inwieweit allerdings diese meine Vermutung tatsächlich gerechtfertigt ist, vermag ich zur Zeit nicht zu entscheiden. Eine Klärung hierüber würde wohl in erster Linie von röntgenspektroskopischen Untersuchungen zu erwarten sein.

Mit dem Bestehen von direkten amphi-Bindungen und andererseits dem Fehlen von normalen 2,3- oder 6,7-Bindungen dürfte ferner die Tatsache im Zusammenhange stehen, daß außer dem 1,2- und dem 1,4-Dioxynaphthalin nur noch das 2,8-Derivat zu dem entsprechenden Naphthochinon sich haben oxydieren lassen, daß eine solche Oxydation des 2,3-Dioxynaphthalins aber noch auf keine Weise durchzuführen¹⁾ und auch die Herstellung des 2,3-Naphthochinons auf anderem Wege bis jetzt nicht möglich gewesen ist. Hiernach scheint die Chinonbildung, wie bei dem Benzolring, nur zwischen solchen Stellungen möglich zu sein, die durch experimentell mit Sicherheit nachweisbare, direkte Bindungen miteinander verkettet sind.

Die gegebene Strukturformel soll natürlich nur wieder ein Bild des aufgefalteten und projiziert auf die Ebene gedachten Naphthalinrings geben. Tatsächlich scheinen die beiden Ring-

¹⁾ Lesser, Krampahl u. Gad, Ber. 58, 2109 (1925).

hälften gegeneinander geneigt zu sein, etwa wie ein halb geöffnetes Buch, was bei Vorhandensein der amphi-Bindungen an sich wohl schon zu erwarten sein würde. Die Tatsache nämlich, daß die direkte Bildung der Naphthalin-1,8- sowie -1,7-disulfonsäure noch niemals beobachtet worden ist, daß weiterhin die bei der β -Disulfonierung anfänglich in reichlichem Maße entstehende 2,7-Disulfonsäure allmählich unter Übergang in die 2,6-Säure aus dem Reaktionsgemenge wieder verschwindet, daß dann aber die 1,6-Säure sehr leicht entsteht und auch eine ziemliche Stabilität besitzt, weist vielleicht auf Reaktionshemmungen durch räumliche Verhältnisse hin.

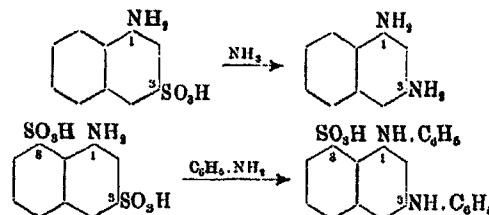
Durch eine Annäherung der 1,8- und 1,7-Stellungen würde jedenfalls die Nichtbildung der 1,8- und 1,7-Disulfonsäure ebenso verständlich werden, wie es die Nichtbildung einer echten o-Disulfonsäure ist. Der labile Charakter der 2,7-Disulfonsäure sodann könnte auf ein Hinausgedrängtwerden der 7-Sulfonsäuregruppe in die 6-Stellung infolge Platzmangels zurückzuführen sein. Überlegungen ähnlicher Art haben vor Jahren schon auch Kaufler¹⁾ zur Annahme einer räumlichen Neigung der beiden Einzelringe gegeneinander geführt (S. 139).

Die versuchte Formulierung des Naphthalinrings ist natürlich immer noch eine unvollkommene und vermag dem Verhalten des Naphthalins noch nicht in durchaus zufriedenstellender Weise Rechnung zu tragen. Beispielsweise erscheint es mir nach der Formulierung recht unverständlich, daß in 3-Stellung manchmal eine eigenartige Reaktionsbegünstigung sich geltend zu machen vermag, wenn dort nämlich eine Sulfonsäuregruppe sitzt und in 1-Stellung, also in ständig im Sinne der üblichen Naphthalinformulierung, eine Aminogruppe sich befindet. Die Erklärung dieser Reaktionsbegünstigung etwa durch eine räumliche Entlastung der Stellung 3 zufolge der gegenseitigen Abdrängung der beiden Ringhälften scheint mir nicht ausreichend zu sein.

Die 3-ständige Sulfonsäuregruppe läßt sich in dem genannten Falle bekanntlich überraschend leicht direkt gegen eine Amino- oder Anilidogruppe austauschen, was für Sulfonsäuregruppen anderer Stellungen beim Naphthalinring zum

¹⁾ Ber. 40, 3250 (1907).

mindesten weniger leicht gelingt. So wird die α -Naphthylamin-3-sulfonsäure beim Erhitzen mit Ammoniak unter Druck glatt in das 1,3-Naphthyldiamin umgewandelt, und beim Erhitzen der α -Naphthylamin-3,8-disulfonsäure mit Anilin wird nicht nur die 1-ständige Aminogruppe, sondern direkt auch die 3-ständige Sulfonsäuregruppe durch die Anilidogruppe ersetzt. Die 8-ständige Sulfonsäuregruppe nimmt hierbei nicht an der Reaktion teil.



Bemerkenswerterweise bietet allerdings dann im Falle des Anthrachinonringsystems der direkte Ersatz einer Sulfonsäuregruppe durch die Amino- oder Anilidogruppe an sich nichts Überraschendes mehr. Aber hier würde es wohl kaum der Regel entsprechen, daß gerade eine 3-ständige Sulfonsäuregruppe bevorzugt sich austauschen läßt.

Die diagonalen Bindungen oder Beziehungen, die nach dem Gesagten für den Benzol- und den Naphthalinring anzunehmen sein dürften, scheinen auch bei allen anderen aromatischen Ringsystemen zu bestehen. Jedenfalls entspricht das Verhalten des Pyridin- und Chinolinrings durchaus demjenigen des Benzolrings (S. 45, 135). Hier zeigt es sich, daß schon das Kernstickstoffatom einen orientierenden Einfluß, der auf starker Reaktionshemmung beruht, ausübt. Damit wird das Kernstickstoffatom gleichbedeutend mit einem m-orientierenden Substituenten, so daß das Pyridin und das Chinolin etwa dem Nitrobenzol und α -Nitronaphthalin an die Seite zu stellen wären.

Tatsächlich werden beim Nitrieren sowie Sulfonieren des Pyridins mehr oder weniger ausschließlich die 3-, d. h. m-Derivate und im Falle des Chinolins — der Orientierung nun in den anderen Kern entsprechend — sowohl die 5- als auch die 8-Derivate gebildet.



Bei den Chlorpyridinen sodann gelangt, genau wieder wie bei den Chlornitrobenzolen, jetzt der reaktionsbegünstigende Einfluß zum Ausdruck, so daß das Chloratom des 2- und 4-, d. h. o- und p-Chlorpyridins bedeutend reaktionsfähiger als dasjenige des 3-, d. h. m-Chlorpyridins ist. Der gleiche reaktionsbegünstigende Einfluß gelangt fernerhin bei den Methylpyridinen und auch den Methylchinolinen den Methylwasserstoffatomen gegenüber zum Ausdruck, wie es bereits bei den Nitrotoluolen festzustellen war. Die Methylwasserstoffatome der 2- und 4-Methylpyridine oder -chinoline haben sich bedeutend reaktionsfähiger als diejenigen der 3-Methylderivate erwiesen.

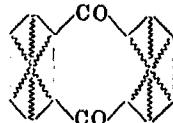
An dem Bestehen von diagonalen Bindungen im Falle des Pyridin- oder Chinolinrings kann so wohl ebenfalls kaum gezweifelt werden.

Was schließlich noch den Anthracenring anbetrifft, so ist der aromatische Charakter dieses Ringgebildes noch stärker herabgedrückt als derjenige des Naphthalinrings. Vor allem gilt dies für den mittleren Ring des Anthracens, der sich durchaus olefinisch verhält und nicht mehr zu direkten Substitutionen, sondern vielmehr zu Anlagerungen neigt.

Die α -Stellungen der beiden äußeren Ringe sodann verhalten sich ähnlich den α -Stellungen des Naphthalinrings. Sie sind reaktionsfähiger als die β -Stellungen. Beim Sulfonieren bei verhältnismäßig niedriger Temperatur entstehen so wieder vorzugsweise α -Sulfinsäuren, bei höherer Temperatur β -Sulfinsäuren. Eine Nitrierung in α -Stellung war indessen beim intakten Anthracenring bis jetzt nicht möglich. Die Salpetersäure lagert sich hier zuerst am Mittelring an, um ihn bei kräftigerer Einwirkung schließlich zum Chinon zu oxydieren. Erst dann erfolgt auch die Substitution der beiden äußeren Ringe, und zwar nun in α -Stellung.

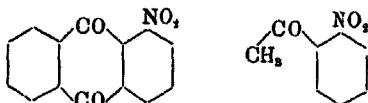
Über die feineren Bindungsverhältnisse des unveränderten Anthracenrings läßt sich so vorläufig nicht viel sagen. Sehr

vereinfacht sind diese Verhältnisse dann aber jedenfalls beim Anthrachinon, das denjenigen Zustand des Rings darstellt, der technisch fast allein von Interesse ist. Bei dem Anthrachinon sind die beiden äußeren Ringe vermutlich wieder echte Benzolringe und als solche durch zwei beiderseits zueinander o-ständige Ketogruppenbrücken miteinander verbunden.



Die Ketogruppen des Anthrachinons üben als m-orientierende Gruppen eine gewisse Reaktionshemmung aus, und damit hängt es vielleicht zusammen, daß das Anthrachinon und seine Derivate eine so überaus gesteigerte Beständigkeit oder die Anthrachinonfarbstoffe eine so hohe Echtheit zeigen.

Die beiden Ketogruppen sind wohl auch der Grund, daß beim Nitrieren des Anthrachinons fast ausschließlich α -Derivate, beim Sulfonieren aber — sofern wenigstens keine katalytisch wirkenden Quecksilbersalze zugesetzt werden — β -Derivate entstehen. Die Sulfonsäuregruppe meidet ja von sich aus ganz allgemein die Besetzung von o-Stellungen m-orientierender Substituenten und tritt deshalb hier in die β -Stellung. Die Nitrogruppe hingegen sucht zufolge ihrer Selbstorientierung mit Vorliebe gerade solche o-Stellungen auf und besetzt demgemäß die von der Sulfonsäuregruppe gemiedene α -Stellung. Diese Neigung zur Besetzung einer α , d. h. o-Stellung, ist in hohem Grade bereits bei dem gewissermaßen ein halbes Anthrachinon darstellenden Acetophenon anzutreffen, bei dessen Nitrierung nach den Literaturangaben bis gegen 50% o-Derivat erhalten worden sind.¹⁾



¹⁾ Camps, Arch. Pharmaz. 240, 1 (1901).

Über das Gesetz der Periodizität

III. zusammenfassende Mitteilung¹⁾

Von P. Petrenko-Kritschenko

Mit 1 Figur

(Eingegangen am 12. Februar 1930)

Als wichtigster Grundsatz meiner letzten experimentellen Arbeit²⁾ erscheint die Feststellung der Gesetzmäßigkeit, welche die Aktivität der Halogene in zweifach substituierten Derivaten des Methans charakterisiert. Dieser Gesetzmäßigkeit und einigen Bemerkungen über das Periodische System der Elemente ist diese Abhandlung gewidmet.

Die früher erforschten zahlenmäßigen Beziehungen der Aktivität der Halogenverbindungen der verschiedenen Reihen sind unvermeidlicherweise unter verschiedenen Bedingungen gemessen worden und schwer vergleichbar; nur für jede einzelne Reihe der Anhäufung wurde Einheitlichkeit gewahrt. Um diese Unterschiede in den Versuchsbedingungen zu eliminieren, bestimmten wir das Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeit bei ungleich substituierten Methanderivaten zu der entsprechenden einfacheren Form, d. h. wir teilten die Werte der Reaktionsgeschwindigkeit durch die unter denselben Umständen gemessenen Werte für die Geschwindigkeit des entsprechenden Monohalogenderivates des Methans. Diese Verhältniszahlen zeigen, wie sich die Aktivität der Monohalogenderivate des Methans durch Einführung des einen oder anderen Substituenten bezüglich der verschiedenen Reaktive ändert. Diese Verhältniszahlen sind in hohem Maße unabhängig von den zufälligen Versuchsbedingungen und eignen sich für ausgedehnte Vergleiche. Ich bezeichne sie als Aktivitätskoeffizienten. Als Reaktive wendete ich wie bisher KOH, Piperidin, Silbernitrat und Silber an; der Einfluß dieser Reaktive drückt sich in den Kurven Nr. 1, 2 und 3 aus.

¹⁾ Frühere zusammenfassende Mitteilungen: Dies. Journ. [2] 111, 23 (1925); 120, 225 (1929). ²⁾ Ber. 62, 581 (1929).

Tabelle 1

| Mittel für
CH_3X , alle Halo-
CH_3X genverbin-
dungen | CH_3XY | $\left\{ \begin{array}{l} \text{X} = \text{Cl} \\ \text{Y} = \text{CH}_3 \end{array} \right.$ | Br | Br | Cl | Br | Cl | Br |
|--|------------------------|---|-----|---------------|---------------|---------------|------------------------|-------------------------|
| | CH_3X | $\text{Y} = \text{CH}_3$ | Cl | NO_2 | COOH | COOH | C_6H_5 | $\text{CH}_3\text{CH}-$ |
| Ag . . . 0,23 | 0,9 | >1 | >1 | 0,8 | 0,8 | etwa 8 | 8 | |
| KOH . . . 0,04 | 0,25 | 0,8 | 0,8 | 0,5 | 0,4 | 1,02 | | 1,02 |
| Piperidin 0,01 | 0,3 | 0,02 | 0,3 | 0,5 | 1,1 | 0,6 | | 0,9 |
| AgNO_3 . . 0 | 0,8 | 0 | 0,3 | 0,1 | 4,2 | >1 | | 8 |

Diese Tabelle zeigt, daß die von mir für eine Reihe Reaktive festgestellte Regel

$$\text{CH}_3\text{X} > \text{CH}_3\text{XY}, \text{ d. h. } \frac{\text{CH}_3\text{X}}{\text{CH}_3\text{XY}} < 1$$

oft durch die Verbindung CH_3XY bestätigt wird, sogar in dem Falle, wenn $\text{Y} = \text{NO}_2$. Metallisches Silber ist, wie bereits früher hingewiesen worden, bei den Reaktionen mit den Verbindungen CH_3X_2 derselben Regel unterworfen, ergibt jedoch bei den Reaktionen mit CH_3XY , wie die Tabelle zeigt, größtenteils für die Aktivitätskoeffizienten die Werte >1 , d. h. ist der Regel $\text{CH}_3\text{XY} > \text{CH}_3\text{X}$ unterworfen.

In den meisten Fällen fallen die Koeffizienten, seltener zeigen sie Periodizität (Wendepunkte). Die Anordnung der von uns ausgesuchten Reaktive ist nicht zufällig. Die Reagenzien sind nach den fallenden Größen der Aktivitätskoeffizienten den zweifach substituierten Methanderivaten mit gleichen Substituenten gegenüber angeordnet. Wendepunkte beobachtet man bei den Chlorderivaten des Äthans, in der Benzyl- und Allylreihe. Um die Richtigkeit der Folgerung zu prüfen, wurden alle von uns erforschten Monohalogenderivate des Äthans und Methans verglichen.

Tabelle 2

| $\frac{\text{CH}_3\text{CH}_2\text{X}}{\text{CH}_3\text{X}}$ | Chlorderivat | Bromderivat | Jodderivat |
|--|--------------|-------------|------------|
| Ag | 0,9 | >1 | — |
| KOH | 0,25 | 0,27 | 0,4 |
| Piperidin . . . | 0,3 | 0,1 | 0,3 |
| AgNO_3 | 0,8 | 0,9 | 1,5 |

Wendepunkte sind in allen senkrechten Reihen zu beobachten.

Ersetzt man in der Tabelle 1 die Koeffizienten durch die Nummern der entsprechenden Aktivitätskurven, die bei weiterer Anhäufung von Halogenatomen beobachtet werden, und die Verbindungen, auf welche sie sich beziehen, kennzeichnen, so gelangt man zur Tabelle 3.

Tabelle 3¹⁾

| CH_2X_2 | CH_3Y {
X = Cl, Br, J
Y = CH_3 } | Br
Cl | Br
NO_2 | Cl
COOH | Br
COOH | Cl
C_6H_5 |
|-------------------------|---|----------|---------------------|---------------------|---------------------|------------------------------|
| Ag . . 1 | 8 | 8 | 8 | 8 | 8 | 8 |
| KOH . . 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| Piperidin 1,2 | 1 | 1 | 2 | 2 | 2 | 1 |
| AgNO ₃ 1,2 | 1 | 1 | 1 | 8 | 1 | 8 |

In dieser Tabelle zeigen sich auf der rechten Seite für die Kombinationen von Substituenten von schärfer ausgesprochenem chemischem Charakter ebenfalls Wendepunkte.

Diese einheitliche Unterwerfung der Aktivitätskoeffizienten und -kurven der Anhäufung unter die gleiche oder doch eine ähnliche Regelmäßigkeit zeigt, daß bei den verschiedenartigen untersuchten Verbindungen und angewandten Reaktiven durch unsere Versuche doch etwas Gemeinsames gemessen wird. Dieses Versuchsergebnis ist eine sehr schöne Bestätigung meiner Ansicht, daß bei unseren Versuchen die Geschwindigkeit der Abspaltung des Halogens vom Kohlenstoff das hauptsächlich Bestimmende ist, während alle anderen folgenden Vorgänge der Substitution und der Abspaltung nur eine sekundäre Rolle spielen.

Unsere Tabelle nähert einander die Kurven 1 und 2, die KOH und Piperidin entsprechen und ordnet die, den Reaktionen der Methanderivate gemischten Charakters mit Silber und teilweise Silbernitrat entsprechende Kurve 8, den äußersten Werten der Aktivitätskoeffizienten zu.

Diese natürliche Gruppierung zwingt dazu, eine andere, früher angeführte Betrachtungsweise des Charakters der Aktivitätskurven der Anhäufung abzuändern und nunmehr Kurve 1 und 2 als verwandt anzusehen und Kurve 3 abseits davon zu stellen. Eine solche Charakterisierung wird auch dadurch be-

¹⁾ Tabelle 4 [Ber. 63, 586 (1929)] ist zu korrigieren.

stättigt, daß die beiden ersten Kurven durch die Regel der Aktivität „ $CX > CX_s$ “ wiedergegeben werden, während die dritte durch die umgekehrte Beziehung „ $CX < CX_s$ “ gekennzeichnet wird.

Die Tatsache, daß eine und dieselbe Verbindung verschiedene Beziehungen zu verschiedenen Reaktiven haben kann, ist längst bekannt, aber in diesem Gebiet kennen wir nur wenig Regelmäßigkeiten; ja sogar die Tatsache dieser Mannigfaltigkeit wird oft vergessen und sogar abgestritten. Ein großer Schritt vorwärts in der organischen Chemie war seiner Zeit die Feststellung der optischen Umkehrung durch Walden für verschiedene Reaktionen derselben optisch aktiven Substanz. Unsere Untersuchung erinnert teilweise an die von Walden entdeckte Tatsache und weist auf die Anwendbarkeit des Gesetzes der Periodizität auch für dieses Gebiet der Einwirkung verschiedener Reaktive hin.

Die absoluten Geschwindigkeiten der Reaktionen haben einen komplizierten Charakter, dazu gehören unter anderem die Geschwindigkeiten der Reaktion selbst, wenn die Moleküle bis zu einer gewissen Grenze einander genähert sind, und die Geschwindigkeiten der Diffusion, welche das für die Reaktion notwendige Material liefert. Die Aktivitätskoeffizienten dieser letzteren Größe, welche im Zähler und Nenner enthalten ist, sind in bedeutendem Maße unabhängig und drücken die Geschwindigkeiten der Reaktion in reinerer Form aus. Die Anwendung der Aktivitätskoeffizienten führt zu folgender Orientierungstabelle bezüglich der relativen Lage unserer Kurven der Anhäufung Nr. 1, 2 und 3 (Fig. 1).

In dieser Zeichnung bleiben die schon früher mitgeteilten Aktivitätskurven der Anhäufung unverändert, verändert ist nur ihre relative Lage.

Die Kurve 1 charakterisiert die Reaktionen von KOH und der anderen Reaktive unserer ersten Gruppe mit allen erforschten Halogenverbindungen, sie ist ebenfalls charakteristisch für die Reaktionen des metallischen Silbers mit Methanderivaten mit gleichen Substituenten, sowie für einige Reaktionen des AgNO_3 .

Die Kurve 2 ist für einige Reaktionen des Piperidins und der anderen Reaktive unserer zweiten Gruppe charakteristisch.

Die Kurve 8 ist charakteristisch für Silberreaktive — für Reaktionen des Silbers mit den meisten gemischten Halogenverbindungen des Methans und für einige Reaktionen des AgNO_3 .

Wir sehen, daß die Wirkung des metallischen Silbers aus dem Bereich der Kurve 1 in das Bereich der Kurve 8 übergeht. Zur Bestätigung unserer Zeichnung 1 wächst die Aktivität stets bei diesem Übergange; das wird teilweise auch bei AgNO_3 beobachtet.

Auf diese Weise bestimmen wir die Lage der Kurven mittels ein und desselben Reaktions des metallischen Silbers und sehen, daß, wie auf Grund des Studiums der Wirkung des Silbers, so auch nach den durchschnittlichen Werten aller Aktivitätskoeffizienten, die Aktivität am höchsten steht, welche die Wirkung des Silbers auf die Mehrzahl der Halogenverbindungen gemischten Charakters charakterisiert, d. h. die Kurve 8.

Diese Kurve wird durch fast ununterbrochenes Steigen der Aktivität bei Anhäufung von Halogenatomen charakterisiert; sie unterwirft sich der analogen Regelmäßigkeit, die von Abegg festgestellt wurde.¹⁾ Nach Abegg steigt das chemische Potential beim Übergange von den niederen Stufen der Wertigkeit zu den höheren. Bei den von uns erforschten organischen Chlorverbindungen bleibt der Typus ein und derselbe, es erhöht sich der Gehalt des aktiveren Teiles — der Halogene. Um den Einfluß der Wasserstoffatome auf die Aktivität festzustellen, wurden unter denselben Bedingungen vergleichende Versuche der Wirkung des KOH und anderer Reaktive auf die Chlorverbindungen von Aldehyd- und Ketontypus in der aliphatischen sowie der aromatischen Reihe aufgestellt.

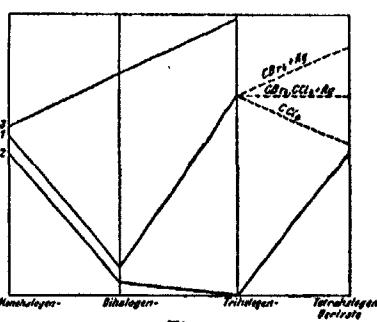


Fig. 1

¹⁾ Z. f. anorg. Chem. 39, 386 (1904).

| | CH_3CHCl_2 | $\text{CH}_3\text{CHCl}_2\text{CH}_3$ | | $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHCl}_3$ | $\text{C}_6\text{H}_5\text{CCl}_3\text{OH}_2$ |
|-----|----------------------------|---------------------------------------|----------------------|-------------------------------------|---|
| KOH | 4,5 % | 5,2 % | KOH | 81 % | 48,5 % |
| | | | Piperidin | 20,5 | 84 |
| | | | AgNO_3 | 28,5 | 85 |
| | | | H_2O | 20 | 84 |

Diese Messungen bestätigen die Gesetzmäßigkeit der von mir durchgeführten Vergleiche der anorganischen und organischen Verbindungen und erlauben den Grundsatz aufzustellen, daß der Grad der Anhäufung aller mit dem zentralen, vielwertigen Element verbundenen Atome für anorganische Verbindungen nach Abegg und aktivere für organische, als allgemeiner den Charakter der Verbindungen bestimmender Faktor angesehen werden muß.

Abegg dachte, daß seine Regel über den aktivierenden Einfluß der Anhäufung einen allgemeinen Charakter trüge; das ist aber schwerlich richtig, da wir viele Veränderungen der Aktivität anderen Charakters kennen. Man kann sogar sagen, daß das Auftreten einer Unterwerfung unter die Regel von Abegg eine Ausnahme bildet.

In dem von uns erforschten Gebiet der Methanhalogenverbindungen erscheint als solche Ausnahme die Kurve 3. Es scheint, als ob bei der Wechselwirkung mit Silberreaktiven keine anderen Veränderungen außer dem Prozeß der Abspaltung des Halogens und der nachfolgenden Substitution auftreten, infogedessen ist die Aktivität groß. Mit diesem Charakter der Silberreaktive harmoniert auch die normale Reaktion des AgOH in der Mehrzahl der von Walden erforschten Umwandlungen optisch aktiver Substanzen.

Bei den Reaktionen, welche die Kurven 1 und 2 charakterisieren, verlaufen, wie die Aktivitätskoeffizienten zeigen, die Prozesse langsamer, als ob sie darauf hinweisen, daß außer der normalen Wechselwirkung noch irgend eine andere, die Reaktion hemmende Arbeit hergeht. Diese Kurven entsprechen der Mehrzahl der von uns erforschten Reaktionen. Sie unterwerfen sich nicht der Regel Abeggs von der ununterbrochenen Aktivitätssteigerung, sondern dem Gesetz der Periodizität. Es ist, als ob die Periodizität eine Folge irgendwelcher Veränderungen im Molekül wäre. Mit dieser Auslegung harmoniert die

Waldensche Umkehrung, welche die Reaktionen mit KOH, eines der Reaktive unserer ersten Gruppe, charakterisiert.

Das periodische System der chemischen Elemente

Der Einfluß der Anhäufung tritt auch beim periodischen System der Elemente hervor, und zwar bei den Verbindungen, welche dieselben miteinander bilden, hier als sekundäre Periodizität auftretend.

Wir wollen nur eine Reihe von Oxyden ihrer Lage im periodischen System nach betrachten. Wie soll man die Veränderungen der Eigenschaften beim Übergang von einem Oxyd zum anderen verstehen — als Folge des Einflusses vom Charakter des Elementes, welches sich mit Sauerstoff verbindet, oder als Folge des Einflusses der Form der Verbindung? Eine große Reihe von Tatsachen weist auf letzteren Grund hin. Mendelejef schreibt: „Eine Menge von physikalischen und chemischen Eigenschaften hängt nicht von der Qualität einfacher Körper ab, sondern von den Atomformen, in welchen sie auftreten“ (Grundlagen der Chemie). Man muß betonen, daß alles hier Gesagte sich auf höhere Formen bezieht; in niedrigen aber tritt der Einfluß beider Bestandteile hervor.

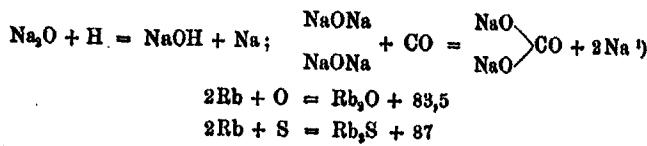
Man kann deshalb behaupten, daß die Reihe von Oxyden

R_2O , RO , R_2O_2 , RO_2 , R_2O_3 , RO_3 , R_2O_4 , RO_4 , besonders die höheren, sozusagen Verbindungen ein und desselben Elementes sind, an welchem man den Einfluß der Anhäufung studieren kann. An den ersten sieben Oxyden beobachten wir, der Zunahme des Sauerstoffgehaltes entsprechend, einen ununterbrochenen Übergang von basischen zu sauren Eigenschaften. Bei der maximalen Anhäufung in RO_4 , jedoch verschwinden die sauren Eigenschaften und die Fähigkeit zur Hydratbildung beinahe. Nach meiner Auffassung liegt hier im höchsten Stadium der Anhäufung ein Wendepunkt der Verhältnisse.

Wenden wir uns dem entgegengesetzten Ende der periodischen Reihe, den Oxyden RO und R_2O , zu. Hier tritt natürlich außer der Form der Verbindung auch der Einfluß der Bestandteile auf. Ich schreibe für eine der Périoden ungefähre Werte in großen Calorien auf, thermische Effekte der Verbindungen mit Sauerstoff und Chlor.

| | Na | Mg | Al | Si | P | S | Cl |
|----------------|----|----|----|----|----|----|----|
| $\frac{1}{2}O$ | 50 | 72 | 83 | 46 | 86 | 17 | -8 |
| Cl | 98 | 76 | 56 | 32 | 21 | 8 | 0 |

Beim Vergleichen dieser zwei Reihen wird ein Wendepunkt beobachtet. Während die Kurve der Chlorverbindungen, der Steigerung der basischen Eigenschaften entsprechend, ununterbrochen wächst, wächst die Kurve der Sauerstoffverbindungen bis zu Mg ebenfalls ununterbrochen, von Mg zu Na fällt sie — Wendepunkt. Die Eigentümlichkeiten des Charakters der Oxyde von Alkalimetallen treten in folgenden Reaktionen und thermischen Effekten hervor:



Umkehrung der gewöhnlichen Verhältnisse.

Nun wollen wir die Analyse der thermischen Effekte der Bildung von Verbindungen der ersten und zweiten Gruppe des periodischen Systems etwas vertiefen. Diese Analyse gibt neue klare Beispiele des Einflusses der Anhäufung.

Die vorhandenen Zahlen²⁾ weisen deutlich auf eine Reihe neuer Wendepunkte der Verhältnisse hin:



für Oxyde, Hyperoxyde und Schwefelverbindungen in der Gruppe der Sauerstoffanalogen und für Fluorverbindungen unter den Halogenverbindungen. Mit dem Zunehmen des Atomgewichtes des sich hinzufügenden Elementes verschwinden die Wendepunkte. Sie verschwinden für Cl, Br, J und Se und die normalen Verhältnisse der ersten Gruppe > zur zweiten werden wieder hergestellt. Dabei verschwinden auch die Anomalien in den Vertikalreihen der Alkali- und Erdalkaligruppe. Hier werden zwei Regeln beobachtet:

¹⁾ N. Beketow, Journ. russ. phys.-chem. Ges. 11, 130; 12 [2], 7; 25, 488.

²⁾ Landolt-Börnstein, 5. Aufl., 1923; de Forcrand, Ann. chim. phys. [8] 24, 256 (1911).

| | |
|-------|-------|
| 1. Na | 2. Na |
| K | K |
| Rb | Rb |
| Cs | Cs |
| Ca | Ca |
| Sr | Sr |
| Ba | Ba |

In der ersten Regel zeigt sich die allgemeine Regel des Einflusses des Atomgewichtes, die zweite Regel steht damit in WiderSpruch. Während die Sauerstoff-, Hyperoxyd-, Schwefel- und Fluorverbindungen beider Gruppen oder nur der zweiten Gruppe sich der zweiten Regelmäßigkeit unterwerfen, verschwinden beim Übergang zu Chlor-, Brom-, Jod- und Selenverbindungen die Anomalitäten und die erste Regel tritt hervor.

Von meinem Standpunkte aus sind das alles Folgen der Anhäufung von typisch metallischer Substanz. Wenn sie durch ihr Gewicht dominiert (dazu trägt das Anwachsen des Atomgewichtes des metallischen Elementes, oder das geringe Atomgewicht des in Verbindung tretenden Elementes bei), treten Wendepunkte und Anomalitäten auf — die Unterwerfung unter die zweite Regel. Im entgegengesetzten Falle verschwinden alle diese Anomalitäten und die erste Regel tritt hervor — das bezieht sich auf Chlor-, Brom-, Jod- und Selenverbindungen, auf viele Reaktionen, welche in Anwesenheit von Wasser vor sich gehen, und auf den Prozeß der Bildung in festem Zustande von Salzen der Sauerstoff enthaltenden Säuren.

Man muß auf ein interessantes Detail hinweisen, daß alle Anomalitäten bei zweiwertigen Kombinationen schärfer hervortreten und schwerer verschwinden, als bei einwertigen. Sie sind für die zweite Gruppe des periodischen Systems charakteristischer als für die erste, für welche die normalen Verhältnisse schon bei geringer Vergrößerung des Atomgewichtes des in Verbindung tretenden Elementes wieder hergestellt werden. Sie treten schärfer bei den Verbindungen mit den Elementen der Sauerstoffgruppe hervor, als bei Halogenverbindungen.

Alle in dieser Abhandlung gesammelten Tatsachen weisen darauf hin, daß die periodischen Verhältnisse — Wendepunkte — dort auftreten, wo irgendwelche Eigentümlichkeiten beobachtet werden, Nichtunterwerfung der allgemeinen Regelmäßigkeiten und die Wahrscheinlichkeit irgendwelcher Veränderungen im Molekül.

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

Über die Hydrolyse von Schwefelsäureestern

Von K. H. Bauer und W. Poethke

(Eingegangen am 8. April 1930)

Vor einiger Zeit hat der eine von uns darauf hingewiesen¹⁾, daß in Amerika eine von Ralph Hart ausgearbeitete Methode zur Analyse von Türkischrotölen verwendet wird, bei der die Abspaltung der organisch gebundenen Schwefelsäure, also die Hydrolyse des Schwefelsäureesters der Rizinolsäure mit $\frac{1}{4}$ n-H₂SO₄ durchgeführt wird. Diese Methode ist also eine titrimetrische und hat den großen Vorteil, daß die Bestimmung der organisch gebundenen Schwefelsäure in kurzer Zeit ausgeführt werden kann. Der eine von uns hat auch Beleganalysen aus seiner Praxis beigefügt, aus denen die Brauchbarkeit der Methode zu ersehen war. Veranlaßt durch seine Veröffentlichungen ist von verschiedener Seite die Hartsche Methode nachgeprüft und ihre Zuverlässigkeit bestätigt worden. Neben den Arbeiten von Riess²⁾ und Nishizawa und Winokuti³⁾ liegt dem einen von uns auch eine größere Anzahl von Bestimmungen aus der Technik vor, welche übereinstimmende Werte zwischen der titrimetrischen (Hartschen) Methode und der gravimetrischen (Herbig'schen) Methode ergeben haben.

Gleichzeitig hat der eine von uns auch darauf hingewiesen, daß dieses Verfahren mit einer Beobachtung von Herbig in Widerspruch steht. Dieser Chemiker⁴⁾ hat im Jahr 1912 eine Mitteilung veröffentlicht, nach der die Abspaltung der organisch

¹⁾ K. H. Bauer, Chem. Umschau 1928, S. 290; 1929, S. 102.

²⁾ Rieß, Chem. Umschau 1929, S. 77.

³⁾ Nishizawa und Winokuti, Chem. Umschau 1929, S. 97.

⁴⁾ Herbig, Lehnés Färber-Ztg. 1912, S. 91.

gebundenen Schwefelsäure in Türkischrotölen mit Hilfe von Salzsäure quantitativ stattfindet, aber nicht bei der Verwendung von Schwefelsäure. Wenn auch durch die erwähnten Untersuchungen erkannt wurde, daß die Beobachtung von Herbig irrig ist, so schien es uns doch wünschenswert, die Hydrolyse reiner und einheitlicher Natriumsalze saurer Schwefelsäureester genauer zu untersuchen. Wir haben zu diesem Zwecke das äthylschwefelsäure Natrium, das amyloschwefelsäure Natrium und das octodezylschwefelsäure Natrium sowohl mit Salzsäure wie mit Schwefelsäure verschiedener Konzentrationen hydrolysiert. In allen Fällen hat sich gezeigt, daß die Hydrolyse sowohl durch Schwefelsäure wie durch Salzsäure vollständig erfolgen kann, daß sie aber bei Verwendung von Schwefelsäure entsprechend der geringeren Wasserstoffionenkonzentration langsamer verläuft als bei der Salzsäure. Während bei dem äthyl- und amyloschwefelsäuren Natrium die Hydrolyse 10 und mehr Stunden beansprucht, ist das octodezylschwefelsäure Natrium auch mit Schwefelsäure bei einstündigem Kochen über freier Flamme oder beim einstündigen Erhitzen auf dem Wasserbade und nach zweistündigem Kochen über freier Flamme vollständig hydrolysiert. In diesem Falle scheidet sich eben der durch die Hydrolyse entstehende Octodezylalkohol als ein bei der Versuchstemperatur in Wasser unlösliches Öl ab. Der ganze Hydrolysergang zeigt, wie zu erwarten, den Verlauf einer Reaktion erster Ordnung.

Diese Versuche zeigen deutlich, daß die Hydrolyse der sauren Schwefelsäureester aliphatischer Alkohole sowohl durch Salzsäure wie durch Schwefelsäure ausgeführt werden kann und daß sie abhängt von der Wasserstoffionenkonzentration der verwendeten Säure.

Natriumäthylsulfat

1. Versuchsreihe

Die für die Versuche benutzte Lösung wurde hergestellt durch Lösen von 16,61 g (= 0,1 Mol) äthylschwefelsäurem Natrium in Wasser zu 500 ccm. Da das Präparat nicht völlig rein war, war die Lösung nur annähernd 0,2 n. Als zu beachtende Verunreinigungen kamen Carbonat und Sulfat in Betracht.

50 ccm der Lösung verbrauchten zur Neutralisation gegen Phenolphthalein in der Hitze 2,50 ccm $\frac{1}{10}$ n. HCl. Bei den in der Tabelle angegebenen Titrationen ist daher eine entsprechende Korrektur angebracht worden.

Zur Bestimmung der Gesamtschwefelsäure wurden 25 ccm der Lösung (0,8305 g Natriumäthylsulfat) mit 2 ccm konz. Salzsäure und 12 ccm n. BaCl₂-Lösung etwa 16 Stunden lang erhitzt. Dann wurde mit 200 ccm Wasser verdünnt und nach einer halben Stunde filtriert. Erhalten wurden 1,0760 g BaSO₄, entsprechend 0,3690 g SO₃, hieraus berechnen sich, auf die angewandte Substanz bezogen, 44,43 % SO₃.

Um die als Na₂SO₄ vorhandene Schwefelsäure zu bestimmen, wurden 50 ccm der Lösung (1,661 g Substanz) mit Wasser auf 100 ccm verdünnt, zum Sieden erhitzt, mit 3 ccm verdünnter Salzsäure versetzt und mit Bariumchlorid gefällt. Nach einer Viertelstunde wurde filtriert. Erhalten wurden 0,0542 g BaSO₄, entsprechend 0,0186 g SO₃ und 1,12 % SO₃. Das benutzte Präparat enthielt somit 43,31 % SO₃ als Äthylsulfat.

Um zu sehen, ob während der Bestimmung der Schwefelsäure eine merkliche Hydrolyse der Äthylschwefelsäure stattfindet, wurde eine zweite Bestimmung wieder mit 50 ccm Lösung, aber ohne Zusatz von Salzsäure ausgeführt. Hierbei wurden 0,0512 g BaSO₄ erhalten, entsprechend 0,0178 g SO₃. Der Unterschied bei der Fällung in saurer und neutraler Lösung ist somit nicht wesentlich. Bei den gewichtsanalytischen Kontrollbestimmungen wurde daher die Fällung aus saurer Lösung vorgenommen. Von dem gefundenen SO₃ wurden 0,0186 g für das ursprünglich vorhandene Sulfat abgezogen.

Die in der nachstehenden Tabelle zusammengestellten Versuche wurden in der Weise ausgeführt, daß 50 ccm der Natriumäthylsulfatlösung (1,661 g Substanz) mit 25 ccm n. HCl oder 25 ccm n-H₂SO₄ während der angegebenen Zeit am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt wurden. Dann wurde rasch abgekühlt und mit n. NaOH titriert. Bei einigen Versuchen mit Salzsäure wurde außerdem in derselben Lösung die Schwefelsäure gewichtsanalytisch bestimmt.

| Zeit in Stunden | Katalysator | Entstandenes NaHSO ₄ als: | | | Gewichtsanal. gef. | Umsatz in % | Umsatz HCl / H ₂ SO ₄ | $10^3 k_1$
$(k_1 = \frac{1}{t} l \cdot \frac{a}{a-x})$ |
|-----------------|--------------------------------|--------------------------------------|-------------------|-------------------|--------------------|-------------|---|---|
| | | ccm n. NaOH | g SO ₃ | % SO ₃ | | | | |
| 1 | HCl | 2,28 | 0,1809 | 10,89 | | | | |
| | | 2,69 | 0,2154 | 12,97 | | | | |
| | H ₂ SO ₄ | 2,75 | 0,2202 | 13,26 | 0,2276 | 13,70 | 2,00 | 898 |
| | | 1,32 | 0,0977 | 5,88 | | | | 156 |
| 3 | HCl | 6,50 | 0,5204 | 31,88 | | | | |
| | | 6,11 | 0,4892 | 29,45 | 0,4962 | 29,87 | 1,64 | 407 |
| | H ₂ SO ₄ | 3,85 | 0,3082 | 18,56 | | | | 184 |
| 6 | HCl | 8,89 | 0,6957 | 41,88 | | | | |
| | | 7,99 | 0,6397 | 38,51 | 0,6464 | 38,92 | 1,41 | 447 |
| | H ₂ SO ₄ | 5,91 | 0,4732 | 28,49 | | | | 180 |
| 8 | HCl | 8,98 | 0,7149 | 48,04 | 0,7154 | 48,07 | 1,24 | |
| | H ₂ SO ₄ | 7,16 | 0,5782 | 34,51 | | | | 201 |
| 10 | HCl | 8,95 | 0,7165 | 48,14 | 0,7224 | 48,49 | 1,18 | |
| | H ₂ SO ₄ | 7,58 | 0,6069 | 36,54 | | | | 188 |
| | | | | | | 397 | 182 | |

2. Versuchsreihe

Bei den folgenden Versuchen wurde die Konzentration des äthylschwefelsauren Natriums gegenüber der der ersten Reihe verdoppelt. Es wurden also 33,22 g äthylschwefelsaures Natrium zu 500 ccm gelöst und für jeden Versuch 50 ccm dieser Lösung und 25 ccm n. Säure benutzt.

| Zeit in Stunden | Katalysator | Entstandenes NaHSO ₄ als: | | | Umsatz in % | Umsatz HCl / H ₂ SO ₄ | $10^3 k_1$ |
|-----------------|--------------------------------|--------------------------------------|-------------------|-------------------|-------------|---|------------|
| | | ccm n. NaOH | g SO ₃ | % SO ₃ | | | |
| 1 | HCl | 4,30 | 0,3443 | 10,86 | 24,0 | 1,65 | 275 |
| | H ₂ SO ₄ | 2,60 | 0,2082 | 6,27 | 14,5 | | 157 |
| 3 | HCl | 10,30 | 0,8246 | 24,82 | 57,5 | 1,68 | 286 |
| | H ₂ SO ₄ | 6,12 | 0,4900 | 14,75 | 34,2 | | 199 |
| 6 | HCl | 16,20 | 1,297 | 39,04 | 90,5 | 1,35 | 892 |
| | H ₂ SO ₄ | 11,98 | 0,9591 | 28,87 | 66,9 | | 184 |
| 8 | HCl | 16,65 | 1,333 | 40,13 | 98,0 | 1,16 | 882 |
| | H ₂ SO ₄ | 14,82 | 1,146 | 34,50 | 80,0 | | 201 |
| 10 | HCl | 17,81 | 1,426 | 42,98 | 99,5 | 1,21 | |
| | H ₂ SO ₄ | 14,87 | 1,174 | 35,84 | 82,0 | | 171 |
| | | | | | 821 | 170 | |

3. Versuchsreihe

Bei den folgenden Versuchen war die Konzentration des äthylschwefelsauren Natriums die gleiche wie bei der ersten Reihe, die Konzentration der Säure aber doppelt so groß. 33,22 g äthylschwefelsaures Natrium wurden zu 500 ccm gelöst und für jeden Versuch 25 ccm dieser Lösung und 50 ccm n. Säure benutzt. Das äthylschwefelsaure Natrium war ein neues Präparat mit einem etwas höheren Gehalt als das für die bisherigen Versuche verwendete. 25 ccm der Lösung verbrauchten zur Neutralisation gegen Phenolphthalein in der Hitze 2,36 ccm $\frac{1}{10}$ n. HCl. Bei den Titrationen ist daher eine Korrektur von 0,24 ccm n. Säure angebracht worden.

| Zeit in
Stunden | Kataly-
sator | Entstandenes NaHSO ₄ als: | | | Umsatz
in % | Umsatz
$\frac{\text{HCl}}{\text{H}_2\text{SO}_4}$ | $10^8 k_1$ |
|--------------------|--------------------------------|--------------------------------------|-------------------|-------------------|----------------|--|------------|
| | | ccm
n. NaOH | g SO ₃ | % SO ₃ | | | |
| 1 | HCl | 4,79 | 0,8885 | 28,09 | 50,9 | 2,04 | 712 |
| | H ₂ SO ₄ | 2,85 | 0,1881 | 11,32 | 25,0 | | 288 |
| 2 | HCl | 6,86 | 0,5492 | 28,06 | 72,9 | 1,48 | 654 |
| | H ₂ SO ₄ | 4,62 | 0,3699 | 22,27 | 49,2 | | 388 |
| 3 | HCl | 7,83 | 0,6269 | 37,74 | 88,4 | 1,28 | 597 |
| | H ₂ SO ₄ | 6,18 | 0,4908 | 29,55 | 65,2 | | 352 |
| 6 | HCl | 9,07 | 0,7261 | 48,71 | 96,6 | 1,17 | 558 |
| | H ₂ SO ₄ | 7,78 | 0,6229 | 37,50 | 82,8 | | 293 |
| 8 | HCl | 9,44 | 0,7558 | 45,50 | 100 | 1,05 | |
| | H ₂ SO ₄ | 8,97 | 0,7181 | 48,98 | 95,5 | | 885 |
| 10 | HCl | 9,40 | 0,7526 | 45,91 | 100 | 1,08 | |
| | H ₂ SO ₄ | 9,10 | 0,7285 | 48,86 | 96,8 | | 844 |
| | | | | | 630 | 883 | |

Die Versuche zeigen, daß die Reaktionsgeschwindigkeit der Hydrolyse bei Anwendung von Salzsäure etwa doppelt so groß ist wie bei Anwendung von Schwefelsäure. Der Reaktionsverlauf ist monomolekular. Die Reaktionsgeschwindigkeit wächst annähernd proportional mit der Konzentration des Katalysators.

Wenn auch in keiner Versuchreihe die Versuche mit Schwefelsäure bis zum quantitativen Umsatz durchgeführt wurden, so zeigt sich doch, daß die Reaktion denselben Endzustand erreichen muß wie in Gegenwart von Salzsäure, nur in längerer Zeit. Es berechnet sich z. B. für die erste Versuchreihe unter Anwendung des Mittelwertes der Geschwindigkeitskonstante von 0,182, daß ein Umsatz von 99% erst nach 25 Stunden erreicht wird.

Natriumamylsulfat

Die für die Versuche benutzte Lösung wurde bereitet durch Lösen von 21,72 g amyloschwefelsaurem Natrium (= 0,1 Mol) in Wasser zu 500 ccm.

50 ccm der Lösung verbrauchten zur Neutralisation gegen Phenolphthalein in der Hitze 0,94 ccm $\frac{1}{10}$ n. HCl. Bei den Titrationen ist daher eine Korrektur von 0,1 ccm n. Säure angebracht worden.

Die Bestimmungen der Gesamt-Schwefelsäure und der als Na_2SO_4 vorhandenen Schwefelsäure wurden genau so ausgeführt wie beim Natriummethylsulfat. 25 ccm Lösung (1,086 g Substanz) ergaben bei der Bestimmung der Gesamt-Schwefelsäure 1,2484 g BaSO_4 , entsprechend 0,4264 g SO_3 und 39,26% SO_3 . Für die als Na_2SO_4 vorhandene Schwefelsäure wurden für 50 ccm Lösung (2,172 g Substanz) bei der Fällung unter Zusatz von Salzsäure 0,0156 g BaSO_4 , entsprechend 0,0054 g SO_3 , erhalten. Die Bestimmung in neutraler Lösung ergab 0,0163 g BaSO_4 , entsprechend 0,0056 g SO_3 . Beide Bestimmungen stimmen also praktisch überein. Der Mittelwert von 0,005 g SO_3 entspricht 0,25% SO_3 , so daß das benutzte Präparat 39,01% SO_3 als Amulsulfat enthielt.

Für die folgenden Versuche wurden je 50 ccm der Natriumamylsulfatlösung und 25 ccm n. HCl oder H_2SO_4 verwandt. Die Versuche entsprechen denen der ersten Reihe beim Äthylsulfat.

Die Reaktionsgeschwindigkeit ist auch hier bei Anwendung von Salzsäure doppelt so groß wie bei Anwendung von Schwefelsäure. Gegenüber dem Äthylsulfat ist die Reaktionsgeschwindigkeit nur etwa $\frac{3}{4}$ so groß. Der Umsatz war auch

mit Salzsäure nach 10 Stunden noch nicht quantitativ. In diesem Falle hätten 10,58 ccm n. NaOH verbraucht werden müssen.

| Zeit
in Stunden | Katalysator | Entstandenes
NaHSO ₄ als: | | | Gewichts-
anal. gef. | | Umsatz
in % | Umsatz
HCl
H ₂ SO ₄ | $10^3 k_1$ |
|--------------------|--------------------------------|---|-------------------|----------------------|-------------------------|----------------------|----------------|---|------------|
| | | ccm
n. NaOH | g SO ₃ | %
SO ₃ | g SO ₃ | %
SO ₃ | | | |
| 1 | HCl | 2,07 | 0,1657 | 7,63 | 0,1684 | 7,75 | 19,6 | 1,75 | 218 |
| | H ₂ SO ₄ | 1,18 | 0,0945 | 4,35 | | | 11,2 | | 118 |
| 8 | HCl | 6,97 | 0,5580 | 25,69 | 0,5599 | 25,78 | 65,9 | 1,70 | 858 |
| | H ₂ SO ₄ | 4,11 | 0,3290 | 15,15 | | | 38,9 | | 164 |
| 6 | HCl | 8,24 | 0,6597 | 30,87 | 0,6591 | 30,85 | 77,9 | 1,28 | 251 |
| | H ₂ SO ₄ | 6,46 | 0,5172 | 28,81 | | | 61,1 | | 157 |
| 8 | HCl | 9,47 | 0,7582 | 34,91 | 0,7557 | 34,79 | 89,5 | | 282 |
| | H ₂ SO ₄ | 6,56 | 0,6252 | 24,18 | | | 65,5 | 1,87 | 188 |
| | | 7,29 | 0,6836 | 26,87 | | | | | |
| 10 | HCl | 10,12 | 0,8102 | 37,80 | 0,8151 | 37,53 | 95,6 | 1,29 | 314 |
| | H ₂ SO ₄ | 7,83 | 0,6269 | 28,86 | | | 74,0 | | 185 |
| | | | | | | | 285 | 141 | |

Natriumoctodezylsulfat

Für jeden Versuch wurden 3,724 g octodezylschwefelsaures Natrium (0,01 Mol, berechnet für C₁₈H₃₉OSO₃Na), 50 ccm Wasser und 25 ccm n. Säure angewandt.

1. Eine Stunde über freier Flamme zum Sieden erhitzt.
 - a) Mit HCl. Verbraucht 8,18 ccm n. NaOH, entsprechend 0,6549 g SO₃ und 17,59 % SO₃.
 - b) Mit H₂SO₄. Verbraucht 7,85 ccm n. NaOH, entsprechend 0,6285 g SO₃ und 16,88 % SO₃.
2. Eine Stunde im siedenden Wasserbade erwärmt.
 - a) Mit HCl. Verbraucht 6,17 ccm n. NaOH, entsprechend 0,4940 g SO₃ und 18,27 % SO₃.
 - b) Mit H₂SO₄. Verbraucht 5,81 ccm n. NaOH, entsprechend 0,4651 g SO₃ und 12,49 % SO₃.

3. Eine Stunde im siedenden Wasserbad, 2 Stunden über freier Flamme erhitzt.
 - a) Mit HCl. Verbraucht 8,88 ccm n. NaOH, entsprechend 0,6669 g SO₃, und 17,91 % SO₃.

In derselben Lösung wurden gewichtsanalytisch gefunden:

- a) 0,6605 g SO₃ oder 17,74 % SO₃.
- b) Mit H₂SO₄. Verbraucht 8,86 ccm n. NaOH, entsprechend 0,6693 g SO₃, und 17,97 % SO₃.

Die Hydrolyse erfolgt hier viel leichter als beim Äthylsulfat und beim Amylsulfat, so daß schon in kurzer Zeit mit Salzsäure und Schwefelsäure gleiche Umsätze erhalten werden. Für die Versuche 1a und b berechnen sich die Geschwindigkeitskonstanten zu 3,9 und 2,8. Wenn auch diese aus Einzelsuchen berechneten Werte natürlich nicht als genau anzusehen sind, so geben sie doch einen ungefähren Anhalt zum Vergleich der Reaktionsgeschwindigkeiten.

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Heidelberg

Über die Konstitution des Dinatriumcyanamids

Von R. Stollé

(Eingegangen am 2. April 1930)

Die Konstitution des Cyanamids ist noch umstritten; es besteht wohl ein Gleichgewicht zwischen den Formeln



Bezüglich des Cyanamidnatriums dagegen dürfte die Formel



festliegen, da dasselbe bei Einwirkung von N_2O bei etwa 300 bis 400° und dann erfolgender Spaltung mit Säure und Wasser Stickstoffwasserstoffsäure in einer Ausbeute von etwa 25 vom Hundert liefert¹⁾, wobei natürlich mit der Unreinheit des angewandten Cyanamidnatriums gerechnet werden muß.

Heidelberg, Chemisches Laboratorium der Universität.

¹⁾ Vgl. D.R.P. Nr. 415855 vom 1. Juli 1925.

Berichtigungen:

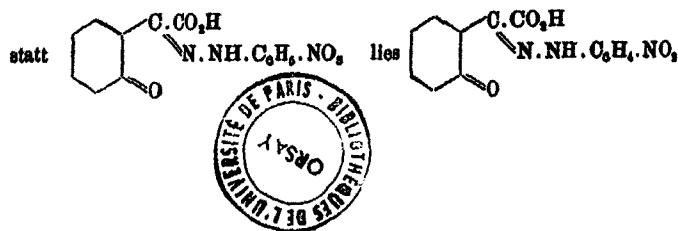
Zu Band 124.

S. 226 Anm.: statt Lanquil lies „Cauquil“.

S. 286, 2. Zelle von unten: statt $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}'\text{O}'$ lies $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}'\text{O}''$.

Zu Band 126.

S. 208, Zelle 8 von oben





Register

für Journal für praktische Chemie. Neue Folge

Band 125 und 126

Autorenregister

- A**gsten, R. s. A. Helduschka
u. —
Angern, O. s. P. Pfeiffer, —,
L. Wang, R. Seydel u. K.
Quehl.
Auwers, K. v. u. E. Cauer, Über
Acyl-pyrazole 126, 146; II. Ver-
suche zur Konstitutionsbestim-
mung acylierter Pyrazole mit
Hilfe physikalisch - chemischer
Methoden 177; Über 1,3,4- und
1,4,5-Trimethyl-pyrazol 198.
Auwers, K. v. u. E. Wolter.
IV. Über Acylderivate des Tetra-
hydroindazols und der Tetra-
hydro-indazol-3-carbonsäure 126,
204.
Bauer, K. H. u. W. Poethke,
Über die Hydrolyse von Schwefel-
säureestern 126, 296.
Benkiser, Anneliese s. Th.
Curtius† 125, 236.
Bertho, Alfred s. Th. Curtius†
u. —
Bodendorf, Kurt, Zur Kenntnis
der Dithiocarbaminsäuren 126,
233.
Bottler, H. s. Th. Curtius†, —
u. G. Hasse; Th. Curtius†, —
u. W. Raudenbusch.
von Brüning, Gustav, s. Th.
Curtius† 125, 67.
Cauer, E. s. K. v. Auwers u. —
Curtius†, Theodor, Über die
Hydrazide und Azide der Phenyl-
und Äthylbernsteinsäure 125, 69;
Über das Verhalten der Salicyl-
essigsäure und der Phenylglycin-
o - carbonsäure bei der Azid-
umlagerung 108; Über Harnstoff-
bildung aus Aziden von Mono-
und Dialkylsäuren 152; Um-
wandlung von alkalierten Malon-
säuren in α -Aminosäuren 211;
Die Umsetzungen der Sulfonazide
803.
Curtius†, Theodor u. Alfred
Bertho, Reduktion von p-Di-
methylaminobenzaldazin, Benzal-
p-dimethylaminobenzaldazin u.
m-Nitrobenzaldazin in alkalischer
und saurer Lösung 125, 23.
Curtius†, Theodor, Hans Bott-
ler und Georg Hasse: Um-
setzungen des α -Naphthalineulf-
fonazids 125, 366.
Curtius†, Theodor, Hans Bott-
ler und Wilhelm Rauden-
busch: Umsetzungen des β -Naph-
thalinsulfonazids 125, 380.
Curtius†, Theodor und Hans
Derlon, Umsetzungen des β -
Anthrachinonsulfonazids 125, 420.
Curtius†, Theodor u. Wilhelm
Dörr, Einwirkung von Carb-
aminoazid auf Fumarsäureester
125, 425.
Curtius†, Theodor u. Arnold
Hess, Einwirkung von Hydrazin
auf m-Cyanbenzoësäure 125, 40.
Curtius†, Theodor u. Wilfrid
Klavehn, Einwirkung von Ben-

Journal f. prakt. Chemie [2] Bd. 126.

- zylazid auf Barbitursäure 125, 464; Einwirkung von Azidofettsäureestern und von Carbaminazid auf Acetylendicarbonsäureester 498.
- Curtius†, Theodor u. Georg Kraemer:** Umsetzungen des p-Toluolsulfonazids 125, 828.
- Curtius†, Theodor u. Henry Meier:** Umsetzungen des m-Benzoldisulfonazids 125, 858; Einwirkung von Phenylcarbaminasid auf Malonester 125, 458.
- Curtius†, Theodor und Kurt Raschig:** Über die Einwirkung von Benzylazid auf Bernsteinäureester, Fumarsäureester und Acetylendicarbonsäureester 125, 466.
- Curtius†, Theodor u. Johannes Rissom:** Umsetzungen des Benzolsulfonazids 125, 811.
- Curtius†, Theodor u. Wilhelm Sandhaas:** Über die Bildung von Hydrazihydraziden und Hydrazaziden aus unsymmetrischen Tricarbonsäuren der Fettsäure 125, 90.
- Curtius†, Theodor u. Hans Sauerberg:** Einwirkung von Hydrazin auf Butyrolacton-a-carbonsäureester 125, 139.
- Curtius†, Theodor u. Wilhelm Sieber:** Einwirkung von Carbaminazid auf Acetessigester, Äthylacetessigester, Acetondicarbonester und Azodicarbonester 125, 444.
- Curtius†, Theodor u. Reinhold Tüxen:** Umsetzungen des 1,5-Naphthalindisulfonazids 125, 401.
- Curtius†, Theodor u. Werner Ulmer:** Hydrazid und Azid der p-Athoxybenzoësäure 125, 54.
- Curtius†, Theodor und Karl Vorbach:** Umsetzungen des p-Chlorbenzolsulfonazids 125, 340.
- Darapsky, August, Theodor Curtius zum Gedächtnis 125, 1.**
- Derlon, Hans s. Th. Curtius† 125, 77; s. Th. Curtius† u. — Dörr, W. s. Th. Curtius† u. —**
- Fingado, Rudolf s. Th. Curtius† 125, 126.**
- Gaier, Julius s. Th. Curtius† 125, 279.**
- Hambisch, Otto, s. Th. Curtius† 125, 182.**
- Hasse, G. s. Th. Curtius†, H. Bottler u. —**
- Heiduschka, A. u. R. Agsten:** Beiträge zur Kenntnis des Bassufettes 126, 53.
- Heller, Gustav:** Umwandlung von Chinazolonen in Triazolderivate. II. 126, 76.
- Hess, A. s. Th. Curtius† u. — Hochschwender, Karl s. Th. Curtius† 125, 218.**
- John, Hanus:** Chinolinderivate. XII. 2-Phenyl-4-brom-chinolin 126, 220.
- Klavehn, W. s. Th. Curtius† u. —**
- Kondo, Heisaburo u. Tohoru Kondo:** Über das Alkaloid „Coclaurin“ von Coeculus laurifolius, D.C. 126, 24.
- Kraemer, G. s. Th. Curtius u. —**
- Krestinski, W. u. F. Ssolodki:** Terpentin- und Holzterpentine, Zur Kenntnis des Holzterpenthols aus dem Wurzelharz von Pinus sylvestris 126, 1.
- Lehmann, Wilhelm s. Th. Curtius† 125, 224.**
- Lewin, L. N.:** Bemerkungen zur Hochvakuumdestillation mit Hilfe von flüssiger Luft und aktiver Kohle 126, 217.
- Mathiowetz, Hermine s. H. Waldmann 126, 66, 71, 251.**
- Mecke, Rudolf s. G. Heller 126, 76.**
- Meier, H. s. Th. Curtius† u. —**
- Melnikow, N. s. W. Nekrassow u. —**
- Möll, Karl s. Th. Curtius† 125, 113.**
- Mühlhäuser, Willi s. Th. Curtius† 125, 291.**

- Nadenheim, Fanny s. Th.Curtius†** 123, 170.
Nekrassow, Wassili u. N. Melnikow, Über die Ester der halogenierten Alkohole. (II. Mitteilung): Über die Reaktionen der Ester, die die Trichlormethoxygruppe enthalten 126, 81.
Note, T. s. H. Kondo u. P. Kondo 126, 50.
Obermiller†, Julius, Die Struktur der aromatischen Ringe im Lichte der Orientierungerscheinungen 126, 257.
Pepe, Rodolfo, O., Über Darstellung von Depsiden mit Hilfe von Säureaziden 126, 241.
Petrenko - Kritschenko, P., Über das Gesetz der Periodizität 126, 287.
Pfeiffer, Paul, Olga Angern, Liu Wang, Robert Seydel u. Kurt Quehl, Beitrag zur Theorie der Farbvergänge (Modellversuche) 126, 97.
Poethke, W. s. K. H. Bauer u. —
Quehl, K. s. P. Pfeiffer, O. Angern, L. Wang, R. Seydel u. —
Raudenbush, W. s. Th. Curtius†, H. Bottler u. —
Raschig, K. s. Th. Curtius† u. —
Rissom, J. s. Th. Curtius† u. —
Ritter, Wolfgang, s. Th. Curtius† 126, 200.
Sandhaas, W. s. Th. Curtius†
u. —
Sauerberg H. s. Th. Curtius†
u. —
Schenck, Martin, s. Th. Curtius† 125, 255.
Seydel, R. s. P. Pfeiffer, O. Angern, L. Wang, — u. K. Quehl.
Sieber, Wilhelm, s. Th. Curtius† 125, 156; s. Th. Curtius†
u. —
Ssolodki, F. s. W. Krestinski u. —
Stollé, R., Über die Konstitution des Dimatriumcyanamids 126, 304.
Tanaka, S. s. H. Kondo u. T. Kondo 126, 50.
Tüxen, R. s. Th. Curtius† u. —
Ulmer, W. s. Th. Curtius† u. —
Vorbach, K. s. Th. Curtius†
u. —
Waldmann, Hans, 4-Bromphthalosäureanhydrid und Derivate (I. Mitt.) 126, 65; (II. Mitt.) 69; Über Halogenchinizarine 250.
Wang, L. s. P. Pfeiffer, O. Angern, — R. Seydel u. K. Quehl.
Wigren, Nils, Über unsymm. Dialkylarsylverbindungen 126, 228; Über Methyläthoxyloxyarsylessigsäure 246.
Wirbatz, Wilhelm s. Th. Curtius† 125, 267.
Wolter, E. s. K. v. Auwers u. E. Cauer 126, 175.

SOCIÉTÉ DE LA REVUE DES SCIENCES PHYSIQUES ET MÉDICALES DE PARIS. BIBLIOTHÈQUE DE LA SOCIÉTÉ DE PARIS. 1885.



Sachregister

- Aacetessigester und Carbaminazid** (Th. Curtius† u. W. Sieber) 125, 444.
- Acetondicarbonester u. Carbaminazid** (Th. Curtius† u. W. Sieber) 125, 444.
- Aceton - oxalsäureäthylester** (K. v. Auwers u. E. Cauer) 126, 173.
- Aceton- α -phenyl-propan- β,β,γ -tricarbonäure - hydrazi - hydrazid** (Th. Curtius† u. W. Sandhaas) 125, 100.
- Acetyl - p-dimethylaminobenzyl-p-dimethylaminobenzalhydrazon** (Th. Curtius† u. A. Bertho) 125, 82.
- Acetyl-3,5(4)-dimethyl-pyrazol** (K. v. Auwers u. E. Cauer) 126, 192, 194, 196.
- 1-Acetyl-3,5-diphenyl-pyrazol** (K. v. Auwers u. E. Cauer) 126, 193, 194.
- 1-Acetyl-4-methyl-pyrazol** (K. v. Auwers u. E. Cauer) 126, 192.
- 1-Acetyl-4-phenyl-pyrazol** (K. v. Auwers u. E. Cauer) 126, 193, 194.
- 1-Acetyl-4-phenyl-pyrazol-3-carbonsäure-methylester** (K. v. Auwers u. E. Cauer) 126, 197.
- 1-Acetyl-pyrazol-3,5-dicarbonsäuredimethylester** (K. v. Auwers u. E. Cauer) 126, 194, 196.
- 1-Acetyl-tetrahydroindazol-3-carbonsäure-methylester** (K. v. Auwers u. E. Wolter) 126, 218.
- Acetylsulfanilsäure-p-xylid** (Th. Curtius†) 125, 865.
- Acetyl-p-(o)-toluidid** (Th. Curtius†) 125, 814, 845.
- Acetyl-p-xylid** (Th. Curtius†) 125, 829, 889.
- Acetylendicarbonsäureester u. Benzylazid** (Th. Curtius† u. K. Raschig) 125, 466.
- Acetylendicarbonsäureester, Einw. auf Azidofettsäureester u. Carb-**
- aminazid** (Th. Curtius† u. W. Klavehn) 125, 498.
- Acyl-pyrazole** (K. v. Auwers u. E. Cauer) 126, 146.
- p-Äthoxy-benzal-p-äthoxy-benzhydrazid** (Th. Curtius† u. W. Ulmer) 125, 62.
- p-Äthoxy-benz-amid** (Th. Curtius† u. W. Ulmer) 125, 59.
- p-Äthoxy-benzalid** (Th. Curtius† u. W. Ulmer) 125, 59.
- p-Äthoxy-benz-azid** (Th. Curtius† u. W. Ulmer) 125, 58.
- p-Äthoxy-benz-hydrazid** (Th. Curtius u. W. Ulmer) 125, 55.
- 4-Äthoxy-5-methoxyacetophenon** (H. Kondo u. T. Kondo) 126, 51.
- 3-Äthoxy-4-methoxy-8-äthylacetophenon** (H. Kondo u. T. Kondo) 126, 52.
- 3-Äthoxy-4-methoxy-6-äthylbenzösäure** (H. Kondo u. T. Kondo) 126, 31, 32, 50, 52.
- 4-Äthoxy-5-methoxy-1-äthylbenzol** (H. Kondo u. T. Kondo) 126, 51.
- Äthoxymethoxyvinylbenzoësäure** (H. Kondo u. T. Kondo) 126, 49.
- p-Äthoxy-phenyl-carbaminsäure-äthylester** (Th. Curtius† u. W. Ulmer) 125, 60.
- p-Äthoxy-phenyl-isoeyanat** (Th. Curtius† u. W. Ulmer) 125, 59.
- Äthyl-äthylen-dicarbaminsäure-diäthylester** (Th. Curtius†) 125, 82.
- Äthyl-äthylen-diisocyanat** (Th. Curtius†) 125, 83; Phenylharnstoffe 84.
- Äthylbernsteinsäure** (Th. Curtius†) 125, 68.
- Äthyldimethylamin** (H. Kondo u. T. Kondo) 126, 50.
- Äthyl-isobutyl-carbinamin** (Th. Curtius†) 125, 180.
- Äthylisobutylcarbin-carbaminsäure-äthylester** (Th. Curtius†) 125, 179.

- Äthyl-isobutyl-carbin-isocyanat(Th. Curtius†) 125, 178.
 Symm. Äthylisobutylcarbin-phenyl-harnstoff(Th.Curtius†) 125, 179.
 Äthylisobutylessigsäure (Th. Curtius†) 125, 171.
 Äthylisobutylessigsäureäthylester (Th. Curtius†) 125, 172.
 Äthyl-isobutyl-essigsäure-azid (Th. Curtius†) 125, 176.
 Äthyl-isobutyl-essigsäure-hydrazid (Th. Curtius†) 125, 170.
 Äthylisobutylmalonsäure (Th. Curtius†) 125, 170.
 Äthyl-isobutyl-malonsäure-diäthylester (Th. Curtius†) 125, 170.
 1-Aethyl-4-phenyl-pyrazol (K. v. Auwers u. E. Cauer) 126, 193, 194.
 Äthyl-N-phenylurethan (W. Nekrassow u. N. Melnikow) 126, 92.
 Äthylpropylarsinsäure (N. Wigren) 126, 281.
 Äthylpropylarsyljodid (N. Wigren) 126, 227.
 Äthylsuccinylanilid (Th. Curtius†) 125, 82.
 Äthyl-succinyl-diazid (Th. Curtius†) 125, 82.
 Äthyl-succinyl-dichlorid (Th. Curtius†) 125, 86.
 Äthyl-succinyl-dihydrazid (Th. Curtius†) 125, 77.
 Äthylsuccinyl-di-toluidid (Th. Curtius†) 125, 82.
 Äthyltrichlormethylecarbonat (W. Nekrassow u. N. Melnikow) 126, 88.
 α -Alauin (Th. Curtius†) 125, 229.
 Allophansäureäthylester (Th. Curtius† u. W. Sieber) 125, 448, 451, 453, 454.
 Allophansäuremethylester (Th. Curtius† u. W. Sieber) 125, 457.
 Amidocarbon-iminobernsteinsäure-diäthylester (Th. Curtius† u. W. Dörr) 125, 430.
 Amidocarbon-iminobernsteinsäuredianilid (Th. Curtius† u. W. Dörr) 125, 448.
 Amidocarbon-iminobernsteinsäurediazid (Th. Curtius† u. W. Dörr) 125, 442.
 Amidocarbon-iminobernsteinsäuredihydrazid (Th. Curtius† u. W. Dörr) 125, 440.
- Amine, Versuche mit ~ (P. Pfeiffer, O. Angern, L. Wang, R. Seydel u. K. Quehl) 126, 188.
 o-Aminobenzbenzoylhydrazid (G. Heller) 126, 79.
 o-Aminobenz-(p)-chlorbenzoylhydrazid (G. Heller) 126, 78.
 4-Amino-2,7-dimethyl-octan (Th. Curtius†) 125, 208.
 o-Aminodimethylanilin (Th. Curtius†) 125, 836.
 6-Amino-3,4-dimethyl-azobenzol + Sarkosinanhydrid (P. Pfeiffer, O. Angern, L. Wang, R. Seydel u. K. Quehl) 126, 138.
 Aminodiphenylamin (Th. Curtius†) 125, 820.
 1-Amino-4-hydrazidocarbon-5-oxytriazol (Th. Curtius†) 125, 877, 400.
 α -Amino-isoamyl-essigsäure (Th. Curtius†) 125, 276.
 α -Amino-isoamyl-essigsäure-äthylester, salzsaurer (Th. Curtius†) 125, 278.
 α -Amino-isoamyl-essigsäure-N-carbonsäureanhydrid (Th. Curtius†) 125, 274.
 α -Amino-isobutyl-essigsäure (Th. Curtius†) 125, 261.
 α -Amino-isovaleriansäure-äthylester, salzsaurer (Th. Curtius†) 125, 254.
 1-Amino-4- α (β)-naphthalinsulfonamidocarbon-5-oxytriazol (Th. Curtius†) 125, 876, 877, 898, 899.
 Aminopyridin (Th. Curtius†) 125, 321.
 α -Aminovaleriansäure (Th. Curtius†) 125, 252.
 α -Aminovaleriansäure-N-carbon-säureanhydrid (Th. Curtius†) 125, 250.
 o-Aminophenoxylessigsäureanhydrid (Th. Curtius†) 125, 119.
 o-Amino-phenyläther-glykolsäure-anhydrid, (α -Aminophenoxyessigsäureanhydrid) (Th. Curtius†) 125, 119.
 α -Amino-n-valeriansäure (Th. Curtius†) 125, 230.
 α -Amino-n-valeriansäure-äthylester (Th. Curtius†) 125, 229.
 α -Amino-n-valeriansäure-N-carbon-säureanhydrid (?) (Th. Curtius†) 125, 228.

- Ammoniak, Versuche mit ~ (P. Pfeiffer, O. Angern, L. Wang, R. Seydel u. K. Quehl) 126, 130ff.
- Anilin + Sarkosinanhydrid (P. Pfeiffer, O. Angern, L. Wang, R. Seydel u. K. Quehl) 126, 138.
- β -Anthrachinonsulfaminodiazomol-säureäthylester (Th. Curtius†) 125, 423.
- β -Anthrachinonsulfonazid (Th. Curtius†) 125, 420.
- 1-(β -Anthrachinonsulfon)-4-carbonsäureäthylester- δ -oxytriazol (Th. Curtius†) 125, 423.
- 1-(β -Anthrachinonsulfon)-4-carbonsäureäthylester-5-triazolon (Th. Curtius†) 125, 423.
- β -Anthrachinon - sulfon-p - xylylid (Th. Curtius†) 125, 422.
- β -Anthrahydrochinonsulfonhydrazid (Th. Curtius†) 125, 421.
- Aromatische Ringe im Lichte der Orientierungsscheinungen (J. Obermiller) 126, 257.
- Azidoftersäureester, Einw. auf Acetylenedicarbonsäureester (Th. Curtius† u. W. Klavehn) 125, 498.
- Azidumlagerung, Verh. d. Salicylessigsäure u. Phenylglycin- α -carbonsäure bei der ~ (Th. Curtius†) 125, 106.
- Azodicarbonester u. Carbaminazid (Th. Curtius† u. W. Sieber) 125, 444.
- Babassufett (A. Heiduschka u. R. Agsten) 126, 53.
- Barbitursäure und Benzylazid (Th. Curtius† u. W. Klavehn) 125, 464.
- Benzalbenzylamin (Th. Curtius† u. K. Raschig) 125, 480, 497.
- Benzal-p-dimethylaminobenzaldazin (Th. Curtius† u. A. Bertho) 125, 36.
- Benzal-p-dimethylaminobenzaldazin, Red. (Th. Curtius† u. A. Bertho) 125, 28.
- Benzalsopropylmalonhydrazid-säure (Th. Curtius†) 125, 247, 249.
- Benzal- α -phenyl-propan- β , β , γ -tricarbonsäure - hydrazi - hydrazid (Th. Curtius† u. W. Sandhaas) 125, 99.
- Benzoësäure + Sarkosinanhydrid (P. Pfeiffer, O. Angern, L. Wang, R. Seydel u. K. Quehl) 126, 117.
- m-Benzoldisulfonamid (Th. Curtius†) 125, 883.
- m-Benzoldisulfonazid (Th. Curtius†) 125, 858, 860.
- m-Benzoldisulfondi-p-xylylid (Th. Curtius†) 125, 861.
- m-Benzol-disulfon-hydrazid (Th. Curtius†) 125, 858.
- Benzolsulfonaminodimethylanilin (Th. Curtius†) 125, 817.
- Benzolsulfonaminodiphenylamin (Th. Curtius†) 125, 819.
- Benzolsulfonaminomalonsäureäthylester (Th. Curtius†) 125, 833.
- Benzolsulfonaminopyridin (Th. Curtius†) 125, 820.
- Benzol-sulfon-azid (Th. Curtius†) 125, 811.
- Benzolsulfonmethylphenylen diamin (Th. Curtius†) 125, 815.
- Benzoyl - aceton, o-Nitrobenzoylhydrazon (K. v. Auwers u. E. Cauer) 126, 175.
- o-Benzylaminobenz-(p)-chlor-benzoylhydrazid (G. Heller) 126, 78.
- Benzoyl - p - amino - dimethylanilin (Th. Curtius†) 125, 838, 858.
- (N-Benzoyl-aminomethyl)-N-methyl-dithiourethan (K. Bodendorf) 126, 240.
- Benzyl - allophansäure - äthylester (Th. Curtius† u. K. Raschig) 125, 486.
- Benzylallophansäureanilid (Th. Curtius† u. K. Raschig) 125, 486.
- Benzylallophansäurebenzylester (Th. Curtius† u. K. Raschig) 125, 486.
- Benzyl - allophansäure - methylester (Th. Curtius† u. K. Raschig) 125, 486.
- Benzyl - allophansäure - p - toluidid (Th. Curtius† u. K. Raschig) 125, 485.
- Benzylazid, Einw. auf Bernstein- säure-, Fumarsäure- u. Acetylen dicarbonsäureester (Th. Curtius† u. K. Raschig) 125, 468.

- Benzylazid und Barbitursäure (Th. Curtius† u. W. Klawehn) 125, 484.
- Benzyl-bernsteinsäure-diazid (Th. Curtius† u. W. Sandhaas) 125, 106.
- Benzyl-bernsteinsäure-dihydrazid (Th. Curtius† u. W. Sandhaas) 125, 104.
- Symm. Benzyl-p-dimethylamino-benzhydrazin (Th. Curtius† u. A. Bertho) 125, 86.
- Benzylidiphenylpyrrodiazol (Th. Curtius† u. K. Raschig) 125, 478.
- 1-Benzyl-4,5-diphenyl-1,2,3-triazol (Th. Curtius† u. K. Raschig) 125, 490.
- Benzylxaminsäure (Th. Curtius† u. K. Raschig) 125, 481.
- Benzyl-oxaminsäure-anilid (Th. Curtius† u. K. Raschig) 125, 485.
- Benzyl-oxaminsäure-azid (Th. Curtius† u. K. Raschig) 125, 484.
- Benzyl-oxaminsäure-hydrazid (Th. Curtius† u. K. Raschig) 125, 488.
- Benzyl-oxaminsäure-p-toluidid (Th. Curtius† u. K. Raschig) 125, 485.
- Benzylphenylbiuret (Th. Curtius† u. K. Raschig) 125, 486.
- Benzyl-phenyl-oxamid (Th. Curtius† u. K. Raschig) 125, 485.
- Benzyl-p-tolyl-biuret (Th. Curtius† u. K. Raschig) 125, 485.
- Benzyl-p-tolyl-oxamid (Th. Curtius† u. K. Raschig) 125, 485.
- 1-Benzyl-1,2,3-triazol (Th. Curtius† u. K. Raschig) 125, 491, 495.
- 1-Benzol-1,2,3-triazol-4,5-dicarbonsäure (Th. Curtius† u. K. Raschig) 125, 494.
- 1-Benzyl-1,2,3-triazol-4,5-dicarbonsäure-diamid (Th. Curtius† u. K. Raschig) 125, 494.
- 1-Benzyl-1,2,3-triazol-4,5-dicarbonsäure-dihydrazid (Th. Curtius† u. K. Raschig) 125, 492.
- 1-Benzyl-1,2,3-triazol-4,5-dicarbonsäureester (Th. Curtius† u. K. Raschig) 125, 491.
- 1-Benzyl-1,2,3-triazol-4,5-dihydro-4,5-dicarbonsäure-dihydrazid (Th. Curtius† u. K. Raschig) 125, 487.
- 1-Benzyl-1,2,3-triazol-4,5-dihydro-4,5-dicarbonsäure-dimethylester (Th. Curtius† u. K. Raschig) 125, 489.
- Bengyluramil (Th. Curtius† u. W. Klawehn) 125, 465.
- Bernsteinsäureester u. Benzylazid (Th. Curtius† u. K. Raschig) 125, 466.
- Bis-[ethylpylarsyl]-oxyd (N. Wigren) 126, 229.
- Bis-[methylethylarsyl]-oxid (N. Wigren) 126, 229.
- Bis-[methylpropylarsyl]-oxyd (N. Wigren) 126, 229.
- 2-Bromanthrachinon (H. Waldmann) 126, 72.
- 4-Bromanthranilsäure (H. Waldmann) 126, 68.
- 5-Brom-benzophenon-carbonsäure-(2) (H. Waldmann) 126, 71.
- 5-Brom-benzophenon-carbonsäure-(2)- ψ -chlorid (H. Waldmann) 126, 72.
- 5-Brom-benzophenon-carbonsäure-(2)- ψ -methylester (H. Waldmann) 126, 72.
- 5-Brom-4'-brom-benzophenon-carbonsäure-(2) (H. Waldmann) 126, 73.
- 5-Brom-4'-brom-benzophenon-carbonsäure-(2)- ψ -chlorid (H. Waldmann) 126, 73.
- 5-Brom-4'-brom-benzophenon-carbonsäure-(2)- ψ -ester (H. Waldmann) 126, 73, 74.
- 6-Brom-chinizarin (H. Waldmann) 126, 256.
- 5-Brom-4'-chlor-benzophenon-carbonsäure-(2) (H. Waldmann) 126, 75.
- 6-Brom-diacetyl-chinizarin (H. Waldmann) 126, 256.
- Brom-methyl-pyrazol-carbonsäure-ester (K.v. Auwers u. E. Cauer) 126, 160.
- 4-Brom-phthalimid (H. Waldmann) 126, 68.
- 4-Brom-phthalsäure (H. Waldmann) 126, 66.
- 4-Brom-phthalsäure-anhydrid (H. Waldmann) 126, 66, 67, 68.
- 4-Bromphthalsäuredichlorid (H. Waldmann) 126, 67.

- 4-Brom-phthalsäure-dimethylester (H. Waldmann) 126, 68.
 Buttersäure + Sarkosinanhydrid (P. Pfeiffer, O. Angern, L. Wang, R. Seydel u. K. Quehl) 126, 116.
 n-Butylen- α , β -diamin (Th. Curtius†) 125, 85.
 n-Butylen-diisocyanat (Th. Curtius†) 125, 234.
 n-Butylenid - m-nitrobenzhydrazid (Th. Curtius†) 125, 236.
 Butyrolacton- α -carbonsäure-anilid (Th. Curtius† u. H. Sauerberg) 125, 147.
 Butyrolacton- α -carbonsäureazid (Th. Curtius† u. H. Sauerberg) 125, 147.
 Butyrolacton- α -carbonsäure-p-toluidid (Th. Curtius† u. H. Sauerberg) 125, 148.
- Cadinen (W. Krestinski u. F. Ssolodki) 126, 19.
 Caran (W. Krestinski u. F. Ssolodki) 126, 15.
 1-Carbethoxy-3,4-dimethyl-pyrazol (K. v. Auwers u. E. Cauer) 126, 194, 197.
 1-Carbethoxy-3,5-diphenyl-pyrazol (K. v. Auwers u. E. Cauer) 126, 193.
 1-Carbethoxy-4-methyl-pyrazol (K. v. Auwers u. E. Cauer) 126, 192, 194.
 1-Carbethoxy-4-(3)-phenyl-pyrazol (K. v. Auwers u. E. Cauer) 126, 193, 194, 197.
 1-Carbethoxy-tetrahydroindazol-3-carbonsäure (K. v. Auwers u. E. Wolter) 126, 212.
 Carbaminazid, Einw. auf Acetylendicarbonsäureester (Th. Curtius† u. W. Klavuhn) 126, 498.
 Carbaminazid, Einw. auf Fumarsäureester (Th. Curtius† u. W. Dörr) 126, 425; Einw. auf Acetessigester, Äthylacetessigester, Acetondicarbonester u. Azodicarbonester (Th. Curtius† u. W. Sieber) 126, 444.
 Carbo-diaminobernsteinsäure - diethylester (Th. Curtius† u. W. Dörr) 126, 432.
 Carbo-diaminobernsteinsäure-dihydrazid (Th. Curtius† u. W. Dörr) 126, 441.
- 1-(o-Carboxyphenyl)-2-phenyl-5-(p-chlorphenyl)-1,3,4-triazol (G. Heller) 126, 79.
 4-Caren (W. Krestinski u. F. Ssolodki) 126, 14.
 Carenglykol (W. Krestinski u. F. Ssolodki) 126, 16.
 Chinazolone, Umwandlung (G. Heller) 126, 76.
 p-Chlorbenzolsulfonamid (Th. Curtius†) 125, 356.
 p-Chlorbenzolsulfon-o-aminomethyl-anilin (Th. Curtius†) 125, 350.
 p-Chlorbenzolsulfon-aminopyridin (Th. Curtius†) 125, 353.
 p-Chlorbenzolsulfonazid (Th. Curtius†) 125, 340.
 1-p-Chlorbenzolsulfon-4-carbonsäureäthylester-5-oxytriazol (Th. Curtius†) 125, 356.
 p-Chlorbenzolsulfon-hydrazid (Th. Curtius†) 125, 341.
 p-Chlorbenzolsulfon- α -naphthalid (Th. Curtius†) 125, 346.
 p-Chlorbenzolsulfon-o-phenylen diamin (Th. Curtius) 125, 348.
 p-Chlorbenzolsulfon-o-toluidid (Th. Curtius†) 125, 344.
 p-Chlorbenzolsulfon-p-xylidid (Th. Curtius†) 125, 345.
 p-Chlorbenzoyl-o-aminobenzoylhydrazid (G. Heller) 126, 79.
 2,6-Chlor-brom-anthrachinon (H. Waldmann) 126, 75.
 5-Chlor-4'-brom-benzophenon-carbonsäure-(2) (H. Waldmann) 126, 74.
 6-Chlor-chinizarin (H. Waldmann) 126, 254.
 6-Chlor-diacetyl-chinizarin (H. Waldmann) 126, 255.
 2-(p-Chlorphenyl)-3-benzoylamino-4-chinazolon (G. Heller) 126, 79.
 Citronensäure + Sarkosinanhydrid (P. Pfeiffer, O. Angern, L. Wang, R. Seydel u. K. Quehl) 126, 117.
 „Coelaurin“, Über die Alkaloide ~ von Coeculus laurifolius, D.C. H. Kondo u. T. Kondo 126, 24.
 Curtius, Th. zum Gedächtnis (A. Darapsky) 125, 1.
 m-Cyan-benzoësäure (Th. Curtius† u. A. Hesse) 125, 43.
 poly-Cyclomalonylhydrazid (Th. Curtius†) 126, 220.

- Diaceton-benzyl-bernsteinsäure-dihydrasid** (Th. Curtius † u. W. Sandhaas) 125, 105.
- Symm. Di-p-ethoxy-diphenylharnstoff** (Th. Curtius † u. W. Ullmer) 125, 60.
- Symm. Diethylisobutylacetetyl-hydrizin** (Th. Curtius †) 125, 175.
- Diethylisobutyl-carbinharnstoff** (Th. Curtius †) 125, 180.
- Diaminobernsteinsäure** (Th. Curtius † u. W. Dörr) 125, 482.
- p,p-Diaminodibenzylessigsäure** (Th. Curtius †) 125, 302.
- p,p-Diamino-dibenzylmalonsäure, cyclisches sek. Hydrazid** (Th. Curtius †) 125, 299.
- α-Diazo-isoamyl-essigsäure-äthylester** (Th. Curtius †) 125, 278.
- α-Diazo-n-valeriansäure-äthylester** (Th. Curtius †) 125, 230.
- Dibenzo-benzyl-bernsteinsäure-dihydrasid** (Th. Curtius † u. W. Sandhaas) 125, 104.
- Dibenzo-*n*-propylmalonsäuredihydrizin** (Th. Curtius †) 125, 238.
- Dibenzoylamin** (Th. Curtius † u. K. Raschig) 125, 481.
- Dibutyliden-harnstoff-dicarbaminsäure-äthylester** (Th. Curtius †) 125, 295.
- 5,8-(6,7)-Dichlorchinizarin** (H. Waldmann) 126, 261, 268.
- 5,8-Dichlor-diacetyl-chinizarin** (H. Waldmann) 126, 262.
- Diisoamyl-N-amino-triazol** (Th. Curtius †) 125, 241.
- Diisobutylaminotriazol** (Th. Curtius †) 125, 245.
- Diisobutyl-malon-amidsäure** (Th. Curtius †) 125, 288.
- Symm. Dibenzoyl-p,p'-tetramethyl-diaminodibenzylhydrizin** (Th. Curtius † u. A. Bertho) 125, 81.
- 2,6-Dibromanthrachinon** (H. Waldmann) 126, 74.
- 4,5-Dihydro 1,2,3-triazol-1-essigsäure-4,5-dicarbonsäure-trihydrazid** (Th. Curtius † u. W. Klavenh) 125, 521.
- Symm. Diisoamylacetetyl-hydrizin** (Th. Curtius †) 125, 159.
- Symm. Diisoamyl-harnstoff** (Th. Curtius †) 125, 198.
- Symm. Diisobutylacetetyl-hydrizin** (Th. Curtius †) 125, 198.
- Symm. Diisobutylisoamylacetetyl-hydrizin** (Th. Curtius †) 125, 205.
- Symm. Diisobutylisoamylcarbinharnstoff** (Th. Curtius †) 125, 206.
- Symm. Diisobutyryl-hydrizin** (Th. Curtius †) 125, 184.
- Diisohexyl-N-amino-triazol** (Th. Curtius †) 125, 270.
- Symm. Diisooxetyl-harnstoff** (Th. Curtius †) 125, 167.
- Symm. Diisopropyl-harnstoff** (Th. Curtius †) 125, 186.
- Diisopropyl-hydrazo-dicarbonamid** (Th. Curtius †) 125, 187.
- 1,4-Dimethoxy-6-brom-anthrachinon** (H. Waldmann) 126, 256.
- 1,4-Dimethoxy-6-chlor-anthrachinon** (H. Waldmann) 126, 255.
- 1,4-Dimethoxy-5,8-(6,7)-dichloranthrachinon** (H. Waldmann) 126, 252.
- p-Dimethylamido-benzaldehyd** (Th. Curtius † u. A. Bertho) 125, 82.
- p-Dimethylaminobenzaldiazin** (Th. Curtius † u. A. Bertho) 125, 27.
- Dimethylanilin + Sarkosinahydrid** (P. Pfeiffer, O. Angern, L. Wang, R. Seydel u. K. Quehl) 126, 186.
- 2,4-Dimethyl-2-methylen carbethialdin** (K. Bodendorf) 126, 239.
- 2,4-Dimethyl-3-phenyl-2-benzyliden-carbothialdin** (K. Bodendorf) 126, 239.
- 4,5-Dimethyl-pyrazol** (K.v. Auwers u. E. Cauer) 126, 169.
- 1,4-(4,5)-Dimethyl-pyrazol-5-carbonsäuremethylester** (K. v. Auwers u. E. Cauer) 126, 167, 168.
- β-Dinaphthyldisulfid** (Th. Curtius †) 125, 387.
- Dinatriumcyanamid, Konstitution** (R. Stollé) 126, 304.
- p,p'-Dinitrosodimethylamino-diphenylmethan** (Th. Curtius †) 125, 316.
- o,o'-Dinitrotetramethylaminodiphenylmethan** (Th. Curtius †) 125, 319.
- Diphenylcarbonat** (W. Nekrassow u. Melnikow) 126, 93, 95.
- Diphenylen-N-dihydrotetrazin-m,m'-dicarbonsäure** (Th. Curtius † u. A. Hess) 125, 48.

- Diphenylen-tetrazin-m, m'-dicarbonsäure (Th. Curtius + u. A. Hess) 125, 49.
 Diphenyl-harnstoff-di-o-amino-methyl-benzylurethan (Th. Curtius +) 125, 180.
 Diphenyl-harnstoff-di-o-amino-methyl-phenylharnstoff (Th. Curtius +) 125, 181.
 Di-p-toluyl-furodiazol (K. v. Auwers u. E. Wolter) 126, 216.
 Di-[Trimethoxygalloyl]-hydrochinon (R. O. Pepe) 126, 244.
 Diurein - bernsteinsäure - dimethyl-ester (Th. Curtius + u. W. Klaehn) 125, 520.
 3,6-Di-m-xylyl-2,5-diketopiperazin (Th. Curtius +) 125, 284.
Essigsäure + Sarksinanhydrid (P. Pfeiffer, O. Anger, L. Wang, R. Seydel u. K. Quehl) 126, 115.
 Ester, halogenierter Alkohole (W. Nekrassow u. N. Melnikow) 126, 81.
 Färbevorgänge (P. Pfeiffer, O. Anger, L. Wang, R. Seydel u. K. Quehl) 126, 87.
 Fumarsäureester, Einw. von Carbaminazid auf ~ (Th. Curtius + u. W. Dörr) 125, 425.
 Fumarsäureester u. Benzylazid (Th. Curtius + u. K. Raschig) 125, 486.
Gallussäurehydrazid, Acetonverb. (R. O. Pepe) 126, 245.
 Glycin-anhydrid, polymeres (Th. Curtius +) 125, 221.
 Glycin-N-carbonsäure-anhydrid (Th. Curtius +) 125, 221.
Harnstoff aus Phenyl-succinyl-diglycindiazid (Th. Curtius +) 125, 76.
 Holzterpentinöle (W. Krestinski u. F. Ssolodki) 126, 1.
 Homoveratrtyamin (H. Kondo u. T. Kondo) 126, 44.
 Hydrazicarbonsäure (Th. Curtius + u. W. Sandhaas) 125, 103.
 Hydrazihydrazide- u. azide aus unsymm. Tricarbonsäuren d. Fettreihe (Th. Curtius + u. W. Sandhaas) 125, 90.
 Hydrazo-isocyanat (Th. Curtius + u. W. Sandhaas) 125, 101.
 Hydrazin, Einw. auf m-Cyanbenzoesäure (Th. Curtius + u. A. Hess) 125, 40; Einw. auf Butyrolaceton-a-carbonsäureester (Th. Curtius + u. H. Sauerberg) 125, 189.
 Hydrazo-phenylharnstoff (Th. Curtius + u. W. Sandhaas) 125, 102.
 Hydrazo-urethan (Th. Curtius + u. W. Sandhaas) 125, 102.
Iminobernsteinsäure - monoäthyl-ester (Th. Curtius + u. W. Dörr) 125, 434.
 Iminodicarbonsäurediäthylester (Th. Curtius + u. W. Sieber) 125, 455.
 Iminosuccin-azidsäure (Th. Curtius + u. W. Dörr) 125, 438.
 Iminosuccin - hydrazidsäure (Th. Curtius + u. W. Dörr) 125, 436.
 Isoamylchlorcarbonat (W. Nekrassow u. N. Melnikow) 126, 95.
 Isoamyl-cyan-essigsäure-äthylester (Th. Curtius +) 125, 267.
 Isoamyl-essigsäure-amid (Th. Curtius +) 125, 161.
 Isoamyl-essigsäure-azid (Th. Curtius +) 125, 159.
 Isoamyl-essigsäure-hydrazid (Th. Curtius +) 125, 156.
 Isoamyl-isocyanat (Th. Curtius +) 125, 195.
 Isoamyl-malon-amidsäure (Th. Curtius +) 125, 263.
 Isoamyl - malon - amidsäure - äthylester (Th. Curtius +) 125, 269.
 Isoamyl-malon-azidsäure (Th. Curtius +) 125, 274.
 Isoamyl-malon-azidsäure (Th. Curtius +) 125, 274.
 Isoamyl-malon-hydrazidsäure (Th. Curtius +) 125, 271.
 Symm. Isoamyl - phenyl - harnstoff (Th. Curtius +) 125, 198.
 Isoamyl-N-phenylurethan (W. Nekrassow und N. Melnikow) 126, 92.
 Isoamyltrichlormethylcarbonat (W. Nekrassow u. N. Melnikow) 126, 89, 95.
 Isoamyl-ureido-essigsäure-azid (Th. Curtius +) 125, 199.
 Isoamyl-ureido-essigsäure-hydrazid (Th. Curtius +) 125, 198.

- Isobuttersäure-azid (Th. Curtius†) 125, 186.
 Isobuttersäure-hydrazid (Th. Curtius†) 125, 182.
 Isobutyl-essigsäure-amid (Th. Curtius†) 125, 194.
 Isobutyl-essigsäure-azid (Th. Curtius†) 125, 198.
 Isobutyl-essigsäure-hydrazid (Th. Curtius†) 125, 190.
 Isobutyl-isoamyl-carbin-amin (Th. Curtius†) 125, 208.
 Isobutylisoamylecarbin - carbamin-säure-äthylester (Th. Curtius†) 125, 208.
 Isobutylisoamylcarbin-harnstoff (Th. Curtius†) 125, 207.
 Isobutyl-isoamyl-carbin-isocyanat (Th. Curtius†) 125, 208.
 Symm. Isobutylisoamylecarbin-phenyl-harnstoff (Th. Curtius†) 125, 207.
 Isobutylisoamylessigsäure (Th. Curtius†) 125, 201.
 Isobutyl-isoamyl-essigsäure-äthylester (Th. Curtius†) 125, 200.
 Isobutyl-isoamol-essigsäure-azid (Th. Curtius†) 125, 205.
 Isobutyl-isoamyl-essigsäurehydrazid (Th. Curtius†) 125, 202.
 Isobutylisoamylmalonsäure (Th. Curtius†) 125, 201.
 Isobutylisoamylmalonsäurediäthylester (Th. Curtius†) 125, 200.
 Isobutyl-malonsäure-amidazid (Th. Curtius†) 125, 257.
 Isobutyl-malon-azidsäure (Th. Curtius†) 125, 257.
 Isobutyl-malon-hydrazidsäure (Th. Curtius†) 125, 256.
 Isohexyl-amin (Th. Curtius†) 125, 164.
 Isohexyl-carbaminsäure-äthylester (Th. Curtius†) 125, 160.
 Isohexyl-isocyanat (Th. Curtius†) 125, 166.
 Symm. Isohexylphenoxyharnstoff (Th. Curtius†) 125, 166.
 Isohexyl-ureido-essigsäure (Th. Curtius†) 125, 168.
 Isohexyl-ureido-essigsäure-hydrazid (Th. Curtius†) 125, 169.
 Isophthalsäure (Th. Curtius† u. A. Hess) 125, 58.
 Isopropyl-isocyanat (Th. Curtius†) 125, 186.
 Isopropyl-malon-amidsäure (Th. Curtius†) 125, 249, 247.
 Isopropyl-malon-azidsäure (Th. Curtius†) 125, 249.
 Isopropylmalonsäureazid (Th. Curtius†) 125, 244.
 Isopropyl-malonsäure-dihydrazid (Th. Curtius†) 125, 244.
 Symm. Isopropyl-phenyl-harnstoff (Th. Curtius†) 125, 187.
 Isopropyl-ureido-essigsäure-äthylester (Th. Curtius†) 125, 188.
 Isopropyl-ureido-essigsäure-azid (Th. Curtius†) 125, 189.
 Isopropyl-ureido-essigzäure-hydrazid (Th. Curtius†) 125, 188.
 p-Kresolmethylether-sulfonsäure + Sarkosinanhärid (P. Pfeiffer, O. Angern, L. Wang, R. Seydel u. K. Quehl) 126, 123.
 m-Kresol + Sarkosin (P. Pfeiffer, O. Angern, L. Wang, R. Seydel u. K. Quehl) 126, 188.
 Leucin (Th. Curtius†) 125, 281.
 Leucinanhärid (Th. Curtius†) 125, 260.
 Lophin (Th. Curtius† u. K. Baschig) 125, 479.
 Malonester u. Phenylcarbaminazid (Th. Curtius† u. H. Meier) 125, 458.
 (Sek.)-Malonsäure-äthylester-hydrazid (Th. Curtius†) 125, 218, 220.
 o(p)-Methoxybenzoësäure (Anissäure) + Sarkosinanhärid (Kurvenbild VIII, X) (P. Pfeiffer, O. Angern, L. Wang, R. Seydel u. K. Quehl) 126, 120, 143, 144.
 1-(4'-Methoxybenzyl)-6,7-dimethoxy-dihydroisochinolin (H. Kondo u. T. Kondo) 126, 44.
 1-(4'-Methoxybenzyl)-6,7-dimethoxy-tetrahydroisochinolin (H. Kondo u. T. Kondo) 126, 46.
 4'-Methoxybenzylhomoveratritylamin (H. Kondo u. T. Kondo) 126, 44.
 N-Methyl-S-acetyl-dithiocarbaminsäure (K. Bodendorf) 126, 286.
 Methyläthylarsin (N. Wiggin) 126, 228.
 Methyläthylarsinsäure (N. Wiggin) 126, 230.

- Methyläthylararyljodid (N. Wigren) 126, 226.
 Methoxyloxarsylessigsäure (N. Wigren) 126, 246, 247.
 Methyläthylsulfarsylessigsäure (N. Wigren) 126, 247, 248.
 N - Methyl - S - benzoyl - dithiocarbaminsäure (K. Bodendorf) 126, 238.
 N-Methyl-dithiocarbaminsaures Methylin (K. Bodendorf) 126, 236.
 N-Methyl-1-(4'-methoxybenzyl)-6,7-dimethoxytetrahydroisochinolinemethesulfat(H. Kondo u. T. Kondo) 126, 46.
 1-Methyl-4-phenyl-pyrazol (K. v. Auwers u. E. Cauer) 126, 192.
 8-Methyl-5-phenyl-pyrazolin (K. v. Auwers u. E. Cauer) 126, 171.
 Methyl-N-phenylurethan (W. Nekrassow und N. Melnikow) 126, 91.
 Methylpropylarsin (N. Wigren) 126, 228.
 Methylpropylarsinsäure (N. Wigren) 126, 231.
 Methylpropylarsyljodid (N. Wigren) 126, 226.
 5-(4)-Methyl-pyrazol-3-carbonsäure (K. v. Auwers u. E. Cauer) 126, 158, 184.
 1-Methyl-pyrazol-3,5-dicarbonsäuredimethylester (K. v. Auwers u. E. Cauer) 126, 196.
 1(2)-Methyl-tetrahydroindazol-3-carbonsäure-methylester (K. v. Auwers u. E. Wolter) 126, 211, 212.
 Methyltrichlormethylcarbonat (W. Nekrassow u. N. Melnikow) 126, 88.
 Modellversuche (P. Pfeiffer, O. Angern, L. Wang, R. Seydel u. K. Quehl) 126, 87.
 Monoisobutyl-malon-amidsäure (Th. Curtius†) 125, 240.
 1,5 - Naphthalin - disulfaminodiazomalsäure (Th. Curtius†) 125, 417.
 1,5 - Naphthalin - disulfaminoglykolsäure (Th. Curtius†) 125, 417.
 1,5 - Naphthalindisulfinsäure (Th. Curtius†) 125, 406.
 1,5 - Naphthalindisulfonamid (Th. Curtius†) 125, 415, 418.
 4 - (1,5) - Naphthalindisulfonamido-carbon-bis-5-oxytriazol (Th. Curtius†) 125, 419.
 4 - β -Naphthalinsulfamido-carbon-5-oxytriazol (Th. Curtius†) 125, 397, 398.
 α -Naphthalinsulfonamid (Th. Curtius†) 125, 374, 377, 384.
 4 - α -Naphthalinsulfonamido-carbon-5-oxytriazol (Th. Curtius†) 125, 375.
 α - Naphthalinsulfonaminodiazomalonäsäure (Th. Curtius†) 125, 372.
 β - Naphthalinsulfon-p-aminodimethylamin (Th. Curtius†) 125, 387.
 α -(β) - Naphthalinsulfonaminoglykolsäure (Th. Curtius†) 125, 373, 396.
 β - Naphthalinsulfonaminomonomethylamin (Th. Curtius†) 125, 386.
 β -Naphthalinsulfoaminopyridin (Th. Curtius†) 125, 388.
 β -Naphthalinsulfonanilid (Th. Curtius†) 125, 384.
 1,5 - Naphthalin-disulfonazid (Th. Curtius†) 125, 401, 405.
 α -(β) - Naphthalin - sulfonazid (Th. Curtius†) 125, 386, 388, 390.
 1-(1,5-Naphthalindisulfon)-bis-4-carbonsäureäthylester - 5 - oxytriazol (Th. Curtius†) 125, 418.
 1-(1,5-Naphthalindisulfon)-bis-4-carbonsäureäthylester - 5 - triazolon (Th. Curtius†) 125, 418.
 1-(1,5-Naphthalindisulfon)-bis-carbonsäure-5-oxytriazol (Th. Curtius†) 125, 417.
 1,5-Naphthalindisulfonchlorid (Th. Curtius†) 125, 408.
 1,5-Naphthalin-disulfonchloridazid (Th. Curtius†) 125, 409.
 4,5-Naphthalin-disulfonhydrazid (Th. Curtius†) 125, 402.
 1,5-Naphthalin-disulfonsäure-monooäthylester (Th. Curtius†) 125, 409.
 1-Naphthalin-disulfon-p-xylidid (Th. Curtius†) 125, 411.
 1 - α -(β) - Naphthalinsulfon-4-carbonamid-5-oxytriazol (Th. Curtius†) 125, 375, 397.

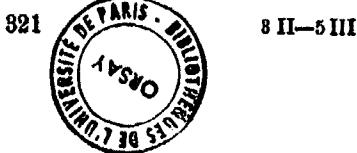
- 1- α -Naphthalinsulfon-4-carbonsäure-äthylester-5-triazolon (Th. Curtius†) 125, 869, 872.
- 1- α -(β)-Naphthalinsulfon-4-carbonsäureäthylester 5-oxytriazol (Th. Curtius†) 125, 869, 870, 876, 893, 898.
- 1- α -Naphthalinsulfon-4-carbonsäure-5-oxytriazol (Th. Curtius†) 125, 869, 872.
- α -Naphthalinsulfon-hydrazid (Th. Curtius†) 125, 867.
- β -Naphthalinsulfon- α -naphthalid (Th. Curtius†) 125, 882.
- β -Naphthalinsulfon- α -phenylendiamin (Th. Curtius†) 125, 883.
- β -Naphthalinsulfonsäure + Glycylglycin (P. Pfeiffer, O. Angern, L. Wang, R. Seydel und K. Quehl) 126, 126.
- α -Naphthalinsulfonsäure + Glykolkoll (P. Pfeiffer, O. Angern, L. Wang, R. Seydel und K. Quehl) 126, 125; ~ + Sarkosinanhydrid 126.
- β -Naphthalinsulfonsäure + Sarkosin (P. Pfeiffer, O. Angern, L. Wang, R. Seydel u. K. Quehl) 126, 125; ~ + Sarkosinanhydrid 126.
- α -(β)-Naphthalinsulfon-p-xylid (Th. Curtius†) 125, 868, 881.
- β -Naphtholorange, Säure des ~ + Sarkosinanhydrid (P. Pfeiffer, O. Angern, L. Wang, R. Seydel u. K. Quehl) 126, 129.
- 2,6-Naphtholsulfonsäure + Glykolkoll (P. Pfeiffer, O. Angern, L. Wang, R. Seydel und K. Quehl) 126, 127; ~ + Sarkosin 128; ~ + Glycylglycin 128; ~ + Sarkosinanhydrid 129.
- β -Naphthylamine + Azobenzol (P. Pfeiffer, O. Angern, L. Wang, R. Seydel u. K. Quehl) 126, 146; ~ + p-Acetylbenzylphenyl 137; ~ + 1-Methoxyanthrachinon 187.
- 1(2)[α -Nitrobenzoyl]-3-methyl(phenyl)-5-phenyl(methyl)-pyrazol (K. v. Auwers u. E. Cauer) 126, 176.
- 1-[α -Nitrobenzoyl]-tetrahydroindazol (K. v. Auwers u. E. Wolter) 126, 214.
- 1-[α -Nitrobenzoyl]-3,4,5-trimethylpyrazol (K. v. Auwers und E. Cauer) 126, 175.
- p-Nitrobenzyl-malon-anilidsäure (Th. Curtius†) 125, 296.
- p-Nitrobenzyl-malon-asidsäure (Th. Curtius†) 125, 296.
- p-Nitrobenzyl-malon-hydrazidsäure (Th. Curtius†) 125, 298.
- p-Nitrodimethylanilin (Th. Curtius†) 125, 319.
- p-Nitrophenyl-alanin (Th. Curtius†) 125, 298.
- p-Nitro-phenyl-alanin, polymeres Anhydrid (Th. Curtius†) 125, 297.
- β -Oxäthyl-malonsäure-äthylester-hydrazid (Th. Curtius† u. H. Sauerberg) 125, 144.
- β -Oxäthyl-malonsäure-dihydrazid (Th. Curtius† u. H. Sauerberg) 125, 145.
- Oxäthyl-malonsäure-di-p-toluidid (Th. Curtius† u. H. Sauerberg) 125, 147.
- β -Oxanthranolsulfonhydrazid (Th. Curtius†) 125, 421.
- p-Oxybenzoësäure + Sarkosinanhydrid (P. Pfeiffer, O. Angern, L. Wang, R. Seydel und K. Quehl) 126, 121, 122 (Kurvenbild XI, 145).
- Periodizität, Gesetz (P. Petrenko-Kritschchenko) 126, 287.
- Phenyläther-glykolsäure-anilid-o-carbaminsäure-äthylester (Th. Curtius†) 125, 118.
- Phenyläther-glykolsäure-anilid-o-carbaminsäure-äthylester (Th. Curtius†) 125, 123.
- Phenyläther-glykolsäure-anilid-o-carbaminsäureazid (Th. Curtius†) 125, 117.
- Phenyläther-glykolsäure-anilid-o-phenylharnstoff (Th. Curtius†) 125, 118.
- Phenyläther-glykolsäure-azid-o-carbaminsäure-äthylester (Th. Curtius†) 125, 123.
- Phenyläther-glykolsäure-o-carbaminsäure-äthylester (Th. Curtius†) 125, 119.
- Phenyläther-glykolsäure-o-carbaminsäure-dianilid (Th. Curtius†) 125, 117.
- Phenyläther-glykolsäure-o-carbaminsäure-diazid (Salicylessigsäurediazid) (Th. Curtius†) 125, 117.

- Phenyläther-glykolsäure-o-carbonsäure-dihydracid (Salicylessigsäure-dihydracid) (Th. Curtius†) 125, 115.
 Phenyläther-glykolsäure-hydrazid-o-carbonsäure-äthylester (Salicylessigsäure-äthylesterhydrazid) (Th. Curtius†) 125, 118.
 2(1)-Phenylhydroindazol-3-carbonsäure (K. v. Auwers u. E. Wolter) 126, 212.
 Phenyläther-oxymethyl-carbaminsäure-o-carbonsäure-diäthylester (Th. Curtius†) 125, 124.
 Phenyläther-oxymethyl-isocyanat-o-carbonsäure-äthylester (Th. Curtius†) 125, 125.
 Phenyläther-oxymethyl-phenyl-harnstoff-o-carbonsäure-äthylester (Th. Curtius†) 125, 125.
 Symm. Phenyl-p-äthoxy-phenyl-harnstoff (Th. Curtius† u. W. Ulmer) 125, 61.
 Phenyläthylen-diamin (Th. Curtius†) 125, 73.
 Phenyl-äthylen-dicarbaminsäure-diäthylester (Th. Curtius†) 125, 72.
 Phenyl-äthylen-diisocyanat (Th. Curtius†) 125, 71.
 Phenyl-äthylen-diphenyl-diharnstoff (Th. Curtius†) 125, 71.
 Phenyl-äthylen-harnstoff (Th. Curtius†) 125, 72.
 Phenylamino-methyl-äthylurethan-o-carbonsäure-äthylester (Th. Curtius†) 125, 129.
 Phenyl-amino-methyl-äthyl-urethan-o-carbonsäure-äthylester (Th. Curtius†) 125, 137.
 Phenylamino-methyl-benzylurethan-o-carbonsäureazid (Th. Curtius†) 125, 130.
 Phenylbersteinsäure, Hydrazide u. Azide (Th. Curtius†) 125, 63.
 Phenylbersteinsäuredianilid (Th. Curtius†) 125, 70.
 2-Phenyl-4-brom-chinolin (H. John) 126, 220.
 Phenylcarbaminazid u. Malonester (Th. Curtius† und H. Meier) 125, 458.
 2-Phenyl-3-(p)-chlorbenzoylamino-4-chinazolon (G. Heller) 126, 78.
 Phenylchlorcarbonat (W. Nekrasow u. N. Melnikow) 126, 94.
 Phenylglycin-anilid-o-carbonsäure-äthylester (Th. Curtius†) 125, 186.
 Phenylglycin-azid-o-carbonsäure-äthylester (Th. Curtius†) 125, 186.
 Phenylglycin-o-carbonsäure, Verh. beider Azidumlagerung (Th. Curtius†) 125, 106.
 Phenylglycin-o-carbonsäure-diazid (Th. Curtius†) 125, 128.
 Phenylglycin-o-carbonsäure-dihydracid (Th. Curtius†) 125, 126.
 Phenylglycin-o-carbonsäure (Th. Curtius†) 125, 187.
 Sek. Phenylglycin-hydrazid-o-carbonsäure-äthylester (Th. Curtius†) 125, 185.
 Phenylharnstoffe aus Äthyl-äthylen-diisocyanat (Th. Curtius†) 125, 84.
 Phenyl-methyl-anilino-harnstoff-o-carbonsäure-anilid (Th. Curtius†) 125, 132.
 Phenyl-methyl-anilino-harnstoff-o-carbonsäureazid (Th. Curtius†) 125, 181.
 Phenyl-N-phenylurethan (W. Nekrasow u. N. Melnikow) 126, 95.
 α -Phenyl-propan- β, β, γ -tricarbonsäure-hydrazid (Th. Curtius† u. W. Sandhaas) 125, 100.
 α -Phenyl-propan- β, β, γ -tricarbonsäurehydrazid (Th. Curtius† u. W. Sandhaas) 125, 108.
 α -Phenyl-propan- β, β, γ -tricarbonsäure-hydrazid (Th. Curtius† u. W. Sandhaas) 125, 98.
 α -Phenyl-propan- β, β, γ -tricarbonsäure-triäthylester (Th. Curtius† u. W. Sandhaas) 125, 95.
 Phenyl-succinyl-diazid (Th. Curtius†) 125, 70.
 Phenyl-succinyl-diglycin-diäthylester (Th. Curtius†) 125, 74.
 Phenyl-succinyl-diglycin-dianilid (Th. Curtius†) 125, 76.
 Phenyl-succinyl-diglycin-diazid (Th. Curtius†) 125, 75.
 Phenyl-succinyl-diglycin-dihydrazid (Th. Curtius†) 125, 74.
 Phenyl-succinyl-dihydrazid (Th. Curtius†) 125, 67.

- Phenyltrichlormethylecarbonat (W. Nekrassow u. N. Melnikow) 126, 93, 96.
 α -Pinen (W. Krestinski u. F. Ssolodki) 126, 12.
 α -Pinonsäure (W. Krestinski u. F. Ssolodki) 126, 14.
 Piperidin + Resacetophenon (P. Pfeiffer, O. Angern, L. Wang, R. Seydel u. K. Quehl) 126, 184; ~ + Oxyanthrachinon 184; ~ + Alizarin 184; ~ + Alizarin- β -methyläther 185; ~ + Chinarin 186.
 Poly- α -aminovaleriansäureanhydrid (Th. Curtius†) 125, 250.
 Polymeres α -Amino-isoamyl-essigsäureanhydrid (Th. Curtius†) 125, 275.
 Polymeres Isobutyl- α -aminoessigsäure-anhydrid (Th. Curtius†) 125, 280.
 Polymeres m-Tolyl-alanin-anhydrid (Th. Curtius†) 125, 286.
 Ponceto 2 R, Säure des ~ + Sarcosinahydrid (P. Pfeiffer, O. Angern, L. Wang, R. Seydel u. K. Quehl) 126, 180.
 n-Propyl-malon-äthylesteraus (Th. Curtius†) 125, 224.
 n-Propyl-malon-azidaus (Th. Curtius†) 125, 227.
 n-Propyl-malon-hydrazidsäure (Th. Curtius†) 125, 225, 227.
 n-Propyl-malonsäure-dianilid (Th. Curtius†) 125, 283.
 n-Propyl-malonsäure-diazid (Th. Curtius†) 125, 283.
 n-Propyl-malonsäure-dihydracid (Th. Curtius†) 125, 281.
 n-Propyl-malonsäure-di-p-toluidid (Th. Curtius†) 125, 284.
 5-Pyrazolon-3-carbonsäure-äthylester (Th. Curtius† u. K. Raachig) 125, 492.
Salicylessigsäure, Verh. bei der Azidumlagerung (Th. Curtius†) 125, 106.
 Salicylessigsäure-äthylesterhydrazid (Th. Curtius†) 125, 113.
 Sek. Salicylessigsäure-äthyl-esterhydrazid (Th. Curtius†) 125, 122.
 Salicylessigsäurediazid (Th. Curtius†) 125, 117.
 Salicylessigsäuredihydrazid (Th. Curtius†) 125, 115.
 Schwefelsäureester, Hydrolyse (K. H. Bauer u. W. Poethke) 126, 298.
 Succinylglycinester (Th. Curtius†) 125, 88.
 Succinylglycinhydracid (Th. Curtius†) 125, 89.
 Sulfonazide (Th. Curtius†) 125, 808.
 Terpentin- u. Holzterpentinöle (W. Krestinski u. F. Ssolodki) 126, 1.
 Terpinolen (W. Krestinski u. F. Ssolodki) 126, 16.
 Tetrahydroindazol-3-carbonsäuremethylester (K. v. Auwers u. E. Wolter) 126, 211.
 Tetramethylcoclaurimethin (H. Kondo u. T. Kondo) 126, 27, 28, 38.
 Tetramethylcoclaurimethsulfat (H. Kondo u. T. Kondo) 126, 38.
 Symm. p, p'-Tetramethyldiaminodibenzylhydrazin (Th. Curtius† u. A. Bertho) 125, 29.
 p, p'-Tetramethyldiaminodibenzylamin (Th. Curtius† u. A. Bertho) 125, 35.
 p, p'-Tetramethyldiaminodiphenylmethan (Th. Curtius†) 125, 318, 335, 351, 368, 388.
 p-Toluolsulfonamid (Th. Curtius†) 125, 380, 383, 384.
 p-Toluolsulfonaminodimethylanilin (Th. Curtius) 125, 335.
 p-Toluolsulfonaminopyridin (Th. Curtius†) 125, 386, 387.
 p-Toluolsulfonanilid (Th. Curtius†) 125, 327.
 p-Toluolsulfonazid (Th. Curtius†) 125, 328.
 p-Toluol-sulfon-hydrazid (Th. Curtius†) 125, 324.
 p-Toluolsulfonphenyldiamin (Th. Curtius†) 125, 330.
 p-Toluolsulfon-p-xylidid (Th. Curtius†) 125, 328.
 p-Toluyl-methyl-anilino-harnstoff-o-carbonsäure-p-toluidid (Th. Curtius†) 125, 188.
 p-Toluylsäure-Azobenzol (Kurvenbild I) (P. Pfeiffer, O. Angern, L. Wang, R. Seydel und K.

- Quehl) 126, 118, 140; ~ + α -Methoxyanthrachinon (Kurvenbild III) 118, 141; ~ + p-Acetyl biphenyl (Kurvenbild II) 119, 141; ~ + Sarkosinanhydrid (Kurvenbild IX) 119, 144.
- 1-(2-[p-Tolyl]-tetrahydroindazol (K. v. Auwers u. E. Wolter) 126, 215.
- m-Tolyl-alanin (Th. Curtius†) 125, 287.
- m-Tolyl-alanin- β thylester, salzsaurer (Th. Curtius†) 125, 289.
- m-Tolyl- α -diazopropionsäure- β thylester (Th. Curtius†) 125, 290.
- Triacetyl-coclaurin (H. Kondo u. T. Kondo) 126, 34.
- Triethylcoclaurin (H. Kondo u. T. Kondo) 126, 30, 47.
- Triethyl-methylococlaurimethin (H. Kondo u. T. Kondo) 126, 48.
- 1,2,8-Triazol-1-essigsäure (Th. Curtius† u. W. Klavehn) 125, 512, 513.
- 1,2,8-Triazol-1-essigsäure- β thylester (Th. Curtius† u. W. Klavehn) 125, 509.
- 1,2,8-Triazol-1-essigsäure-4,5-dicarbonsäure (Th. Curtius† und W. Klavehn) 125, 511.
- 1,2,8-Triazol-1-essigsäure-4,5-dicarbonsäure-triamid (Th. Curtius† u. W. Klavehn) 125, 510.
- 1,2,8-Triazol-1-essigsäure-4,5-dicarbonsäure-trihydrazid (Th. Curtius† u. W. Klavehn) 125, 510.
- 1,2,8-Triazol-1, β -propionsäure (Th. Curtius† u. W. Klavehn) 125, 517.
- 1,2,8-Triazol-1, β -propionsäure-4,5-dicarbonsäure (Th. Curtius† u. W. Klavehn) 125, 516.
- 1,2,8-Triazol-1, $\alpha(\beta)$ -propionsäure-4,5-dicarbonsäure-trihydrazid (Th. Curtius† u. W. Klavehn) 125, 515.
- 1,2,8-Triazol-1, $\alpha(\beta)$ -propionsäure-4,5-dicarbonsäuretrimethylester (Th. Curtius† u. W. Klavehn) 125, 518, 514.
- 1,2,8-Triazol-1, β -propionsäure-methylester-4,5-dicarbonsäure-triamid (Th. Curtius† u. W. Klavehn) 125, 516.
- 1,2,8-Triazol-1,4,5-tricarbonsäure-
- 1-amid-4,5-dimethylester (Th. Curtius† u. W. Klavehn) 125, 519.
- 1,2,8-Triazol-1,4,5-tricarbonsäure-dimethylestermonamid (Th. Curtius† u. W. Klavehn) 125, 519.
- 1,2,8-Triazol-1,4,5-tricarbonsäure-triamid (Th. Curtius† u. W. Klavehn) 125, 518.
- 1,2,8-Triazol-1,4,5-tricarbonsäure-trihydrazid (Th. Curtius† u. W. Klavehn) 125, 519.
- 1,2,8-Triazol-1,4,5-tricarbonsäure-trimethylester (Th. Curtius† u. W. Klavehn) 125, 517.
- Tribenzoyl-coclaurin (H. Kondo u. T. Kondo) 126, 34.
- Trimethoxygalloyl-p-oxybenzoësäure (R. O. Pepe) 126, 244.
- Trimethoxygallussäureazid (R. O. Pepe) 126, 248.
- Trimethoxygallussäurehydrazid (R. O. Pepe) 126, 242.
- Trimethoxygallussäurephenylester (R. O. Pepe) 126, 249.
- Trimethyloc Laurin (H. Kondo u. T. Kondo) 126, 35.
- Trimethyl-pyrazol (K. v. Auwers u. E. Cauer) 126, 202.
- 1,4,5(1,3,4)-Trimethyl-pyrazol-3-carbonsäure (K. v. Auwers u. E. Cauer) 126, 202.
- 1,4,5(1,3,4)-Trimethyl-pyrazol-3-carbonsäure-methylester (K. v. Auwers u. E. Cauer) 126, 201.
- Triphenylglyoxalin (Th. Curtius† u. K. Raschig) 125, 479.
- Überchlorsäure+Sarkosinanhydrid (P. Pfeiffer, O. Angern, L. Wang, R. Seydel u. K. Quehl) 126, 138.
- Urethan aus Phenyl-succinyl-diglycin-diazid (Th. Curtius†) 125, 77.
- Weinsäure+Sarkosinanhydrid (P. Pfeiffer, O. Angern, L. Wang, R. Seydel u. K. Quehl) 126, 116.
- m-Xylylalaninanhydrid (Th. Curtius†) 125, 284.
- m-Xylyl-malon-azidsäure (Th. Curtius†) 125, 282.
- m-Xylyl-malon-hydrazidsäure (Th. Curtius†) 125, 281.





Formelregister

C₃-Gruppe

| | |
|---|---|
| C₃H₉As | Methyläthylarsin (N. Wigren) 126, 222.
— 3 III — |
| C₃H₉O₂N₂ | 1-Amino-4-hydrazicarbon-5-oxytriazol (Th. Curtius†) 125,
379, 401. |
| C₃H₉O₂N₂ | Allophansäuremethylester (Th. Curtius† u. W. Sieber)
125, 457. |
| C₃H₉JAs₂ | Methyläthylarsyljodid (N. Wigren) 126, 226. |
| C₃H₉O₂As | Methyläthylarsinsäure (N. Wigren) 126, 231. |

C₄-Gruppe

| | |
|--|--|
| C₄H₁₁N₂ | n-Butylen- α , β -diamin (Th. Curtius†) 125, 86.
— 4 III — |
| C₄H₈O₂N₂ | Iminosuccin-azidsäure (Th. Curtius† u. W. Dörr) 125, 488,
439. |
| C₄H₈O₂N₂ | 1,2,3-Triazol-1-essigsäure (Th. Curtius† u. W. Klavehn)
125, 518. |
| C₄H₈O₂Cl₂ | Athyltrichlormethylcarbonat (W. Nekrassow u. N. Melnikow)
126, 89. |
| C₄H₉ON | Isopropyl-isocyanat (Th. Curtius†) 125, 186. |
| C₄H₉O₂N₂ | Iminosuccin-hydrazidsäure (Th. Curtius† u. W. Dörr)
125, 437. |
| C₄H₉O₂N₂ | Allophansäureäthylester (Th. Curtius† u. W. Sieber) 125,
448, 451, 458. |
| C₄H₉O₄N₂ | Diaminobernsteinsäure (Th. Curtius† u. W. Dörr) 125, 483. |
| C₄H₁₀ON₂ | Isobuttersäure-hydrazid (Th. Curtius†) 125, 189. |
| C₄H₁₀JAs | Methylpropylarsyljodid (N. Wigren) 126, 227. |
| C₄H₁₁O₂As | Methylpropylarsinsäure (N. Wigren) 126, 231. |

— 4 IV —

| | |
|--|---|
| C₄H₉ONS₂ | N-Methyl-S-acetyl-dithiocarbaminsäure (K. Bodendorf)
126, 237. |
|--|---|

C₅-Gruppe

| | |
|--|---|
| C₅H₁₀O₂N₂ | 5-Methyl-pyrazol-3-carbonsäure (K. v. Auwers u. E. Cauer)
126, 164. |
| C₅H₁₀O₂N₄ | N-Carbonsäureanhydrid (Th. Curtius† u. H. Sauerberg)
125, 151. |
| C₅H₁₀O₃N₂ | 1,2,3-Triazol-1,4,5-tricarbonsäure-triamid (Th. Curtius† u.
W. Klavehn) 125, 518. |
| C₅H₁₀ON | Polymeres Valinanhydrid (Th. Curtius†) 125, 251. |
| C₅H₁₀O₃N₂ | 1,2,3-Triazol-1,4,5-tricarbonsäure-trihydrazid (Th. Curtius† u. W. Klavehn) 125, 519. |

| | |
|-------------------|--|
| $C_6H_{10}O_2N_2$ | Malonsäure-äthylesterhydrazid (Th. Curtius†) 125, 219. |
| $C_6H_{10}O_2N_2$ | Amidocarbon - iminobernsteinsäure - dihydrazid (Th. Curtius† u. W. Dörr) 125, 440. |
| | Carbo-diaminobernsteinsäure-dihydrazid (Th. Curtius† u. W. Dörr) 125, 442. |
| $C_6H_{10}N_2S$ | Dimethyl-2-methylen-carbothialdin (K. Bodendorf) 126, 289. |
| $C_6H_{11}O_2N$ | α -Amino-n-valeriansäure (Th. Curtius†) 125, 281. |
| $C_6H_{11}O_2As$ | Methyläthylloxarsylessigsäure (N. Wigren) 126, 248. |
| $C_6H_{13}O_2N_2$ | β -Oxäthyl-malonsäure-dihydrazid (Th. Curtius† u. H. Sauerberg) 125, 145. |
| C_6H_9JAs | Äthylpropylarsyljodid (N. Wigren) 126, 227. |
| $C_6H_9O_2As$ | Äthylpropylarsinsäure (N. Wigren) 126, 231. |

— 5 IV —

| | |
|------------------|--|
| $C_6H_9O_2N_2Cl$ | 5-Methyl-pyrazol-3-carbonsäure-chlorid (K. v. Auwers u. E. Cauer) 126, 159. |
| $C_6H_9O_2N_2Br$ | 5-Methyl-pyrazol-3-carbonsäure, 4-Bromderivat (K. v. Auwers u. E. Cauer) 126, 158. |
| $C_6H_9O_2SAs$ | Methyläthylsulfareylessigsäure (N. Wigren) 126, 249. |

 C_6 -Gruppe

| | |
|----------------|--|
| $C_6H_{10}N_2$ | Trimethyl-pyrazol (K. v. Auwers u. E. Cauer) 126, 202. |
| $C_6H_{15}N$ | Isohexyl-amin (Curtius†) 125, 165. |

— 6 III —

| | |
|--------------------|---|
| $C_6H_8O_2N_2$ | 1,2,3-Triazol-1-essigsäure-4,5-dicarbonsäure (Th. Curtius† u. W. Klavehn) 125, 512. |
| $C_6H_9O_2N$ | Iminobernsteinsäure-monoäthylester, Anhydrid (Th. Curtius† u. W. Dörr) 125, 436. |
| $C_6H_9ON_2$ | 1-Acetyl-4-methyl-pyrazol (K. v. Auwers u. E. Cauer) 126, 192, 194. |
| $C_6H_9O_2N_2$ | 5-Methyl-pyrazol-3-carbonsäure, Methylester (K. v. Auwers u. E. Cauer) 126, 158. |
| $C_6H_9O_2N_2Cl_2$ | Äthyl-succinyl-dichlorid (Th. Curtius†) 125, 87. |
| $C_6H_9O_2N_2$ | 1,2,3-Triazol-1-essigsäure-4,5-dicarbonsäure-triamid (Th. Curtius† u. W. Klavehn) 125, 510. |
| $C_6H_9O_2N$ | α -Aminoisovaleriansäure-N-carbonsäureanhydrid (Th. Curtius†) 125, 251. |
| $C_6H_9O_2N$ | Iminobernsteinsäure-monoäthylester (Th. Curtius† u. W. Dörr) 125, 435. |
| $C_6H_{11}O_2N$ | Isoamyl-isocyanat (Th. Curtius†) 125, 195. |
| | Polymeres Isobutyl- α -aminoessigsäure-anhydrid (Leucin-anhydrid) (Th. Curtius†) 125, 261. |
| $C_6H_{11}O_2N_2$ | Isopropyl-ureido-essigsäureazid (Th. Curtius†) 125, 189. |
| $C_6H_{11}O_2N$ | Isopropyl-malon-amidsäure (Th. Curtius†) 125, 243. |
| $C_6H_{11}O_2N_2$ | 1,2,3-Triazol-1-essigsäure-4,5-dicarbonsäure-trihydrazid (Th. Curtius† u. W. Klavehn) 125, 511. |
| $C_6H_{11}O_4N$ | Iminodicarbonsäurediäthylester (Th. Curtius† u. W. Sieber) 125, 455. |
| $C_6H_{12}O_2N_2$ | Isobuttersäure-hydrazid, Acetylverb. (Th. Curtius†) 125, 184. |
| $C_6H_{13}O_2N_2$ | n-Propyl-malon-hydrazidsäure (Th. Curtius†) 125, 227. |
| $C_6H_{13}O_2N$ | Isobutyl-essigsäure-amid (Th. Curtius†) 125, 194. |

| | |
|-------------------|--|
| $C_6H_{11}O_3N_2$ | 4,5-Dihydro-1,2,3-triazol-1-essigsäure-4,5-dicarbonsäure-tri-hydrasid (Th. Curtius† u. W. Klavéhn) 125, 523. |
| $C_6H_{11}ON_2$ | Isobutyl-essigsäure-hydrazid (Th. Curtius†) 125, 190. |
| $C_6H_{11}O_3N_2$ | Monoisoamylharnstoff (Th. Curtius†) 125, 196. |
| $C_6H_{11}O_3N_2$ | Äthylbernsteinsäure-dihydrasid (Th. Curtius†) 125, 79. |
| $C_6H_{11}O_3N_2$ | Isopropyl-ureido-essigsäure-hydrazid (Th. Curtius†) 125, 188. |
| $C_6H_{11}OAs_2$ | n-Propyl-malonsäure-dihydrasid (Th. Curtius†) 125, 282. |
| | Bis-(methyläthylarayl)-oxyd (N. Wigren) 126, 229. |

— 6 IV —

| | |
|-------------------|---|
| $C_6H_4O_4N_2S_2$ | m-Benzol-disulfon-asid (Th. Curtius†) 125, 858. |
| $C_6H_4O_4NS$ | Benzolsulfonamid (Th. Curtius†) 125, 815, 822, 828. |
| $C_6H_4O_4N_2S_2$ | m-Benzoldisulfonamid (Th. Curtius†) 125, 863. |
| $C_6H_4O_4N_2S_2$ | m-Benzol-disulfon-hydrazid (Th. Curtius†) 125, 858. |

— 6 V —

| | |
|-------------------|--|
| $C_6H_4O_4N_2ClS$ | p-Chlorbenzol-sulfon-hydrazid (Th. Curtius†) 125, 841. |
| | |

 C_7 -Gruppe

| | |
|--------------------|--|
| $C_7H_{17}N$ | Äthyl-isobutyl-carbin-amin (Th. Curtius†) 125, 182. |
| — 7 III — | |
| $C_7H_9O_3Cl$ | Phenylchlorcarbonat (W. Nekrassow u. N. Melnikow) 126, 94. |
| $C_7H_9O_3N_2$ | 1,2,3-Triazol-1, β -propionsäure-4,5-dicarbonsäure (Th. Curtius† u. W. Klavéhn) 125, 516. |
| $C_7H_9O_3N_2$ | 5(4)-Methylpyrazol-3-carbonsäure, Acetyl derivat (K. v. Auwers u. E. Cauer) 126, 160, 164. |
| $C_7H_9O_3N_4$ | 1,2,3-Triazol-1,4,5-tricarbonsäure - dimethylestermonamid (Th. Curtius† u. W. Klavéhn) 125, 518. |
| $C_7H_{10}ON_2$ | 1,2,3-Triazol-1,4,5-tricarbonsäure-1-amid-4,5-dimethylester (Th. Curtius† u. W. Klavéhn) 125, 520. |
| $C_7H_{10}ON_2$ | 1-Acetyl-3,5(4)-dimethyl-pyrazol (K. v. Auwers u. E. Cauer) 126, 192, 194, 198. |
| $C_7H_{10}O_3N_2$ | 1,4-(4,5)-Dimethyl-pyrazol-5-carbonsäure-methylester (K. v. Auwers u. E. Cauer) 126, 167, 168. |
| $C_7H_{10}O_3N_2$ | 1-Carbäthoxy-4-methyl-pyrazol (K. v. Auwers u. E. Cauer) 126, 192, 194. |
| $C_7H_{10}O_3N_2$ | 1,4,5-(1,3,4)-Trimethyl-pyrazol-3-carbonsäure (K. v. Auwers u. E. Cauer) 126, 202. |
| $C_7H_{11}O_3Cl_3$ | Isoamyltrichlormethylcarbonat (W. Nekrassow u. N. Melnikow) 126, 89. |
| $C_7H_{12}O_3N_2$ | Isobutyl-malonsäureamid-asid (Th. Curtius†) 125, 265. |
| $C_7H_{12}ON$ | Isohexyl-isocyanat (Th. Curtius†) 125, 186. |
| $C_7H_{12}ON$ | Polymores α -Amino-isoamyl-essigsäure-anhydrid (Th. Curtius†) 125, 275. |
| $C_7H_{12}O_3N_2$ | 1,2,3-Triazol-1, α (β)-propionsäure-4,5-dicarbonsäure-trihydrasid (Th. Curtius† u. W. Klavéhn) 125, 514, 515. |
| $C_7H_{12}O_3N_2$ | Isobutyl-malon-hydrazidsäure (Th. Curtius†) 125, 184. |
| $C_7H_{12}O_3N_2$ | β -Oxäthyl-malonsäure-äthylester-hydrazid (Th. Curtius† u. H. Saerberg) 125, 144. |
| $C_7H_{12}ON$ | Isoamyl-essigsäure-amid (Th. Curtius†) 125, 161. |
| $C_7H_{12}O_2N$ | α -Aminoisoamyl-essigsäure (Th. Curtius†) 125, 278. |

— 7 IV —

- $C_7H_{10}O_2N_2S$ p-Toluol-sulfonazid (Th. Curtius†) 125, 324, 327.
 $C_7H_9O_2N_2Br$ 5-Methyl-pyrazol-3-carbonsäure-acetyl, 4-Bromderivat (K. v. Auwers u. E. Cauer) 126, 161.
 $C_7H_9O_2N_2Cl$ 5-Methyl-pyrazol-3-carbonsäure, Äthylester, 4-Chlorderivat (K. v. Auwers u. E. Cauer) 126, 159.
 $C_7H_9O_2N_2Br$ 5-Methyl-pyrazol-3-carbonsäure, Äthylester, 4-Bromderivat (K. v. Auwers u. E. Cauer) 126, 159.
 $C_7H_{10}O_2N_2S$ p-Toluol-sulfon-hydrazid (Th. Curtius†) 125, 325.

 C_8 -Gruppe

- $C_8H_{14}O_4$ n-Propyl-malon-äthylester-säure (Th. Curtius†) 125, 226.
 $C_8H_{16}O_4$ Äthylisobutylessigsäure (Th. Curtius†) 125, 171.

— 8 III —

- $C_8H_9O_3Br$ 4-Bromphthalsäureanhydrid (H. Waldmann) 126, 67.
 $C_8H_9O_3N$ m-Cyan-benzoësäure (Th. Curtius† u. A. Hess) 123, 45.
 $C_8H_9O_3Cl_2$ Phenyltrichlormethylcarbonat (W. Nekrassow u. N. Melnikow) 126, 93.
 $C_8H_9O_2N$ o-Amino-phenyl-läther-glykolsäure-anhydrid, (o-Aminophenoxylessigsäureanhydrid) (Th. Curtius†) 125, 120.
 $C_8H_9O_2N$ Methyl-N-phenylurethan (W. Nekrassow u. N. Melnikow) 126, 92.
 $C_8H_9O_2N_3$ 1,2,3-Triazol-1,4,5-tricarbonsäure-trimethylester (Th. Curtius† u. W. Klavehn) 125, 518.
 $C_8H_{10}O_2N_2$ 5-(4)-Methyl-pyrazol-3-carbonsäure, Methylester, Acetyl derivat (K. v. Auwers u. E. Cauer) 126, 161, 165.
4,5-Dimethyl-pyrazol-3-carbonsäure, Acetyl derivat (K. v. Auwers u. E. Cauer) 126, 169.
 $C_8H_{10}O_4N_2$ 5-(4)-Methyl-pyrazol-3-carbonsäure, Carbäthoxyderivat (K. v. Auwers u. E. Cauer) 126, 159, 165.
1-Methyl-pyrazol-3,5-dicarbonsäure-dimethylester (K. v. Auwers u. E. Cauer) 126, 194, 196.
 $C_8H_{10}O_6N_4$ Diurein-bernsteinsäure-dimethylester (Th. Curtius u. W. Klavehn) 125, 521.
 $C_8H_{11}O_2N_2$ 5-Methyl-pyrazol-3-carbonsäure-äthylester, Carbonamid (K. v. Auwers u. E. Cauer) 126, 164.
 $C_8H_{11}O_4N_2$ 1,2,3-Triazol-1, β -propionsäuremethylester-4,5-dicarbonsäure-diamid (Th. Curtius u. W. Klavehn) 125, 518.
 $C_8H_{12}O_2N_2$ 1 - Carbäthoxy-3,4-dimethyl-pyrazol (K. v. Auwers u. E. Cauer) 126, 194, 197.
1,4,5-(1,3,4)-Trimethyl-pyrazol-3-carbonsäure-methylester (K. v. Auwers u. E. Cauer) 126, 201.
 $C_8H_{13}O_2N$ α -Amino-isoamyl-essigsäure-N-carbonsäureanhydrid (Th. Curtius†) 125, 275.
 $C_8H_{15}ON$ Äthyl-isobutyl-carbin-isocyanat (Th. Curtius†) 125, 179.
 $C_8H_{15}O_2N$ Isoamyl-malon-azidsäure (Th. Curtius†) 125, 268.
 $C_8H_{16}O_2N_2$ Symm. Diisobutyl-hydrazin (Th. Curtius†) 125, 185.
Isobutyl-essigsäure-hydrazid, Acetylverb. (Th. Curtius†) 125, 192.
 $C_8H_{16}O_2N_2$ Isopropyl-ureido-essigsäure-äthylester (Th. Curtius†) 125, 188.
 $C_8H_{16}O_4N_2$ Isoamyl-malon-hydrazidsäure (Th. Curtius†) 125, 272, 273.
Succinyldiglycinhydrazid (Th. Curtius†) 125, 89.
Äthylisobutyrylessigsäureamid (Th. Curtius†) 125, 178.

- $C_9H_{10}ON_3$ Äthyl-isobutyl-essigsäure-hydrazid (Th. Curtius†) 125, 173.
 $C_9H_{10}O_2N_4$ Diisopropyl-hydraso-dicarbonamid (Th. Curtius†) 125, 188.
 $C_9H_{10}O_2NS_2$ Isoamyl-ureido-essigsäurehydrazid (Th. Curtius†) 125, 199.
 Bis-[methylpropylarsyl]-oxyd (N. Wigren) 126, 229.

— 8 IV —

- $C_6H_4O_2Cl_2Br$ 4-Bromphthalsäuredichlorid (H. Waldmann) 126, 67.
 $C_6H_4O_2NBr$ 4-Brom-phthalimid (H. Waldmann) 126, 68.

 C_9 -Gruppe

- $C_9H_9N_5$ 1-Benzyl-1,2,3-triazol (Th. Curtius† u. K. Raschig) 125, 498.
 $C_9H_9O_4$ Äthylisobutylmalonsäure (Th. Curtius†) 125, 171.

— 9 III —

- $C_9H_9O_2N_7$ Phenylglycin-o-carbonsäure-diazid (Th. Curtius†) 125, 128.
 $C_9H_9O_2N_4$ Benzyl-oxaminsäure-azid (Th. Curtius† u. K. Raschig) 125, 485.
 $C_9H_9O_2N$ p-Äthoxy-phenyl-isocyanat (Th. Curtius† u. W. Ulmer) 125, 60.
 $C_9H_9O_2N$ Benzylloxaminsäure (Th. Curtius† u. K. Raschig) 125, 482.
 $C_9H_{10}ON_2$ Phenyl-äthylen-harnstoff (Th. Curtius†) 125, 78.
 $C_9H_{10}O_2N_2$ 1-Acetyl-pyrazol-3,5-dicarbonsäure-dimethylester (K. v. Auwers u. E. Cauer) 126, 194, 198.
 $C_9H_{11}O_2N$ p-Äthoxy-benz-amid (Th. Curtius† u. W. Ulmer) 125, 59.
 $C_9H_{11}O_2N$ Athyl-N-phenylurethan (W. Nekrassow u. N. Melnikow) 126, 92.
 $C_9H_{11}O_2N_5$ Benzyl-oxaminsäure-hydrazid (Th. Curtius† u. K. Raschig) 125, 488.
 $C_9H_{11}O_2N_6$ Phenylglycin-hydrazid-o-carbonsäure (Th. Curtius†) 125, 137.
 $C_9H_{11}O_2N_5$ 1,2,3-Triazol-1-essigsäure-4,5-dicarbonsäure-trimethylester (Th. Curtius† u. W. Klavehn) 125, 509.
 $C_9H_{11}O_2N_2$ p-Äthoxy-benz-hydrazid (Th. Curtius† und W. Ulmer) 125, 56.
 $C_9H_{11}O_2N_2$ Tetrahydroindazol-8-carbonsäure-methylester (K. v. Auwers u. E. Wolters) 126, 212.
 $C_9H_{11}O_2N_2$ 5-Methyl-pyrazol-8-carbonsäure, Acetyl derivat, Äthylester (K. v. Auwers u. E. Cauer) 126, 180.
 $C_9H_{11}O_2N_4$ 4,5-Dimethyl-pyrazol-3-carbonsäure, Methylester, 1-Acetyl-derivat (K. v. Auwers u. E. Cauer) 126, 170.
 $C_9H_{11}O_2N_4$ Phenyläther-glykolsäure-o-carbonsäure-dihydrazid (Salicyl-essigsäuredihydrazid) (Th. Curtius†) 125, 115.
 $C_9H_{11}O_2N_2$ 5-(4-Methyl-pyrazol-3-carbonsäure-methylester, Carbäthoxy-derivat (K. v. Auwers u. E. Cauer) 126, 161, 165.
 $C_9H_{11}O_2N_2$ 4,5-Dimethyl-pyrazol-carbonsäure, Carbäthoxyderivat (K. v. Auwers u. E. Cauer) 126, 170.
 $C_9H_{11}O_2N_2$ Phenylglycin-o-carbonsäure-dihydrazid (Th. Curtius†) 125, 127.
 $C_9H_{14}O_2N_3$ Aceton-oxalsäureäthylester, Acetylhydrazon (K. v. Auwers u. E. Cauer) 126, 178.
 $C_9H_{14}O_2N_2$ Amidocarbon-iminobernsteinsäure-diäthylester (Th. Curtius† u. W. Dörr) 125, 481.
 $C_9H_{14}O_2N_2$ Carbo-diaminobernsteinsäure-diäthylester (Th. Curtius† u. W. Dörr) 125, 482.

- $C_9H_{17}O_3N$ Monoisobutyl-malon-amidsäure, Äthylester (Th. Curtius†) 125, 240.
 $C_9H_{16}O_3N_2$ Isohexyl-ureido-essigsäure (Th. Curtius†) 125, 168.
 $C_9H_{15}O_2N$ Isohexyl-carbaminsäure-Äthylester (Th. Curtius†) 125, 160.

— 9 IV —

- $C_9H_9ONS_2$ N-Methyl-S-benzoyl-dithiocarbaminsäure (K. Bodendorf) 126, 238.
 $C_9H_9O_2NCl$ Salzsaurer α -Amino-isoamyl-essigsäure-Äthylester (Th. Curtius†) 125, 278.

— 9 V —

- $C_9H_{11}O_3N_2ClS$ p-Chlorbenzol-sulfon-hydrazid, Acetonverb. (Th. Curtius†) 125, 342.

 C_{10} -Gruppe

- $C_{10}H_{16}$ α -Pinen (W. Krestinski u. F. Ssolodki) 126, 12, 18.
 $C_{10}H_{15}$ Δ^2 -Caren (W. Krestinski u. F. Ssolodki) 126, 14.
 $C_{10}H_{16}N_2$ Caran (W. Krestinski u. F. Ssolodki) 126, 15.
 $C_{10}H_{15}N_2$ 1-Methyl-4-phenyl-pyrazol (K. v. Auwers u. E. Cauer) 126, 193.
 $C_{10}H_{16}O_2$ Pinonsäure (W. Krestinski u. F. Ssolodki) 126, 14.
 $C_{10}H_{15}O$ Terpinolen-Alkohol (W. Krestinski und F. Ssolodki) 126, 18.
 $C_{10}H_{16}O_2$ Carenglykol (W. Krestinski u. F. Ssolodki) 126, 16.
 $C_{10}H_{15}O_2$ Äthylisobutylessigsäure-Äthylester (Th. Curtius†) 125, 172.
 $C_{10}H_{16}N_4$ Diisobutylaminotriazol (Th. Curtius†) 125, 246.
 $C_{10}H_{15}N$ Isobutyl-isoamyl-carbinamin, (4-Amino-2,7-dimethyl-octan), (Th. Curtius†) 125, 209.
 $C_{20}H_{32}O_{10}$ Di-[Trimethoxygalloyl] hydrochinon (R. O. Pepe) 126, 244.

— 10 III —

- $C_{10}H_9O_4Br$ 4-Brom-phthalsäure-dimethylester (H. Waldmann) 126, 68.
 $C_{10}H_{10}O_4N_2S_2$ 1,5-Naphthalimidisulfonamid (Th. Curtius†) 125, 418.
 $C_{10}H_{11}ON$ m-Xylalaninanhydrid (Th. Curtius†) 125, 285.
 $C_{10}H_{11}O_2N$ Benzyloxaminsäure, Methylester (Th. Curtius† und K. Raschig) 125, 482.
 $C_{10}H_{11}O_4N_2$ Trimethoxygallussäureazid (R. O. Pepe) 126, 243.
 $C_{10}H_{11}O_5N_3$ p-Nitrobenzyl-malonhydratidsäure (Th. Curtius†) 125, 294.
 $C_{10}H_{12}O_2N_2$ Benzylallophansäuremethylester (Th. Curtius† u. K. Raschig) 125, 486.
 $C_{10}H_{15}O_4N_2$ Gallussäurehydrazid, Acetonverb. (R. O. Pepe) 126, 245.
 $C_{10}H_{15}O_2N$ m-Tolyl-alanin (Th. Curtius†) 125, 289.
 $C_{10}H_{15}O_6N_2$ 1,2,3-Triazol-1-essigsäure-Äthylester - 4,5-dicarbonsäuredimethylester (Th. Curtius† u. W. Klavehn), 125, 510.
 $C_{10}H_{14}O_2N_2$ 1,2,3-Triazol-1, α (β)-propionsäure-4,5-dicarbonsäure-trimethylester (Th. Curtius† u. W. Klavehn) 125, 514, 515.
 $C_{10}H_{14}O_2N_2$ Symm. Isopropyl-phenylharnstoff (Th. Curtius†) 125, 187.
 $C_{10}H_{14}O_2N_2$ 1(2)-Methyl-tetrahydroindazol-3-carbonsäure-methylester (K. v. Auwers u. E. Wolter) 126, 211, 212.
 $C_{10}H_{14}O_2N_2$ Phenyl-succinyl-dihydrazid (Th. Curtius†) 125, 69.
 $C_{10}H_{14}O_2N_2$ 4,5-Dimethyl-pyrazol-3-carbonsäure-methylester, Carbäthoxy-derivat (K. v. Auwers u. E. Cauer) 126, 170.
 $C_{10}H_{14}O_2N_2$ Trimethoxygallussäurehydrazid (R. O. Pepe) 126, 272.
 $C_{10}H_{15}O_5N_2$ Aceton-oxalsäure-Äthylester, Carbäthoxy - hydrazen (K. v. Auwers u. E. Cauer) 126, 173.

- C₁₀H₁₆O₄N₂** Sek. Malonsäureäthylester-hydrazid (Th. Curtius†) 125, 220.
C₁₀H₁₇O₃N Isoamyl-cyan-essigsäure-äthylester (Th. Curtius†) 125, 287.
C₁₀H₁₆O₆N₂ Essigäure + Sarkosinanhydrid (2 : 1) (P. Pfeiffer, O. Angern, L. Wang, R. Seydel u. K. Quehl) 126, 116.
C₁₀H₁₆O₆N Isoamyl-malon-amidsäure-äthylester (Th. Curtius†) 125, 269.
C₁₀H₁₆O₃N₂ Äthyl-isobutyl-essigsäurehydrazid, Acetylverb. (Th. Curtius†) 125, 174.
C₁₀H₂₀O₄N₂ Äthyl-äthylen-dicarbaminsäure-diäthylester (Th. Curtius†) 125, 89.
C₁₀H₂₁O₃N Äthylisobutylcarbin-carbaminsäure-äthylester (Th. Curtius†) 125, 180.
C₁₀H₂₄O₄As₂ Bis-[äthylpropylarsyl]-oxyd (N. Wigren) 126, 229.

— 10 IV —

- C₁₀H₉O₄N₄S₂** 1,5-Naphthalin-disulfonazid (Th. Curtius†) 125, 401.
C₁₀H₉O₄N₂S α-Naphthalin-sulfonazid (Th. Curtius†) 125, 386.
C₁₀H₉O₂N₂S α-(β)-Naphthalinsulfonamid (Th. Curtius†) 125, 374, 396.
C₁₀H₁₀O₄N₂S α-Naphthalin-sulfonhydrazid (Th. Curtius†) 125, 367.
C₁₀H₁₂O₄N₂S₂ (N-Benzoyl-aminomethyl)-N-methyl-dithiouethan (K. Bodendorf) 126, 240.
C₁₀H₁₂O₄N₄S₂ 1,5-Naphthalindisulfon-hydrazid (Th. Curtius†) 125, 408.
C₁₀H₁₄O₂N₂S p-Toluol - sulfon - hydrazid, Acetonverb. (Th. Curtius†) 125, 326.

— 10 V —

- C₁₀H₆O₄N₂ClS₂** 1,5-Naphthalindisulfonchloridasid (Th. Curtius†) 125, 410.

C₁₁-Gruppe

- C₁₁H₁₃O₄** Dimethoxy-vinylbenzoësäure (H. Kondo u. T. Kondo) 126, 42.
C₁₁H₁₃O₂N₂ 1-Äthyl-4-phenyl-pyrazol (K. v. Auwers u. E. Cauer) 126, 198, 194.
C₁₁H₁₄O₃ p-Äthoxybenzoësäureäthylester (Th. Curtius† u. W. Ulmer) 125, 58.
 4-Äthoxy-5-methoxyacetophenon (H. Kondo u. T. Kondo) 126, 51.
C₁₁H₁₄O₄ 3,4-Dimethoxy-6-äthylbenzoësäure (H. Kondo u. T. Kondo) 126, 48.
C₁₁H₁₆O₂ 4-Äthoxy-5-methoxy-1-äthylbenzol (H. Kondo u. T. Kondo) 126, 51.

— 11 III —

- C₁₁H₉O₄N₂** 1-Benzyl-1,2,3-triazol-4,5-dicarbonsäure (Th. Curtius u. K. Raschig) 125, 494.
C₁₁H₁₀O₂N₂ 1-Acetyl-4-phenyl-pyrazol (K. v. Auwers u. E. Cauer) 126, 198, 194.
C₁₁H₁₁O₂N₂ 1-Benzyl-1,2,3-triazol-4,5-dicarbonsäurediamid (Th. Curtius† u. K. Raschig) 125, 491, 494.
C₁₁H₁₁O₂N Butyrolacton-α-carbonsäure-anilid (Th. Curtius u. H. Sauerberg) 125, 147.
C₁₁H₁₁O₂N₂ Iminosuccin-hydrazidsäure, Benzalverb. (Th. Curtius† u. W. Dörr) 125, 438.
C₁₁H₁₃O₂N Benzyluramil (Th. Curtius† u. W. Klavehn) 125, 465.
C₁₁H₁₅O₂N₂ Benzoylaceton-methylimid (K. Bodendorf) 126, 240.
 1-Benzyl-1,2,3-triazol-4,5-dicarbonsäurediamid, Dihydro-derivat (Th. Curtius† u. K. Raschig) 125, 491.

| | |
|----------------------|--|
| $C_{11}H_{14}O_4N_7$ | 1-Benzyl-1,2,3-triazol-4,5-dicarbonsäure-dihydracid (Th. Curtius† u. K. Raschig) 125, 498. |
| $C_{11}H_{14}O_5N_2$ | n-Butylen-m-nitro-benzhydrazid (Th. Curtius†) 125, 286. |
| $C_{11}H_{14}O_5N$ | Phenyläther-glykolsäure-o-carbaminsäure-äthylester (Th. Curtius†) 125, 119. |
| $C_{11}H_{14}O_5N_2$ | Isobuttersäure-hydrazid, o-Oxybenzalverb. (Th. Curtius†) 125, 183. |
| | Isobuttersäure-hydrazid, Benzoylverbdg. (Th. Curtius†) 125, 184. |
| $C_{11}H_{14}O_5N_2$ | p-Athoxybenzhydrazid, Acetylverb. (Th. Curtius† u. W. Ulmer) 125, 58. |
| | m-Kylyl-malon-hydrazidsäure (Th. Curtius†) 125, 281. |
| | Benzyl-allophanesäure-äthylester (Th. Curtius† u. K. Raschig) 125, 486. |
| | 1-Acetyl-tetrahydroindazol-3-carbonsäure-methylester (K. v. Auwers u. E. Wolter) 126, 218. |
| $C_{11}H_{14}O_4N_2$ | Phenyläther-glykolsäure-hydrazid-o-carbonsäure-äthylester (Salicylessigsäure-äthylester-hydrazid) (Th. Curtius†) 125, 118. |
| $C_{11}H_{14}O_4N_2$ | 1-Carbäthoxy-tetrahydroindazol-3-carbonsäure (K. v. Auwers u. E. Wolter) 126, 218. |
| $C_{11}H_{14}O_4N_2$ | 1-Benzyl-1,2,3-triazol-4,5-dihydro-4,5-dicarbonsäure-dihydracid (Th. Curtius† u. K. Raschig) 125, 487. |
| $C_{11}H_{14}O_5N$ | p-Athoxy-phenyl-carbaminsäure-äthylester (Th. Curtius† u. W. Ulmer) 125, 60. |
| $C_{11}H_{14}O_5N_2$ | Phenylglycin-hydrazid-o-carbonsäure-äthylester (Th. Curtius†) 125, 184. |
| $C_{11}H_{14}O_5N_4$ | Benzyl-bernsteinsäure-dihydracid (Th. Curtius† u. W. Sandhaas) 125, 104. |
| $C_{11}H_{14}O_5N$ | Isobutyl-isoamyl-carbin-isocyanat (Th. Curtius†) 125, 206. |
| $C_{11}H_{14}O_5N_2$ | Diisobutyl-malon-amidsäure (Th. Curtius†) 125, 289. |
| $C_{11}H_{14}O_5N_2$ | Isobutyl-ureidoessigsäure-äthylester (Th. Curtius†) 125, 168. |
| $C_{11}H_{14}O_5N_2$ | Symm. Diisoamyl-harnstoff (Th. Curtius†) 125, 197. |
| | Isobutylisoamylcarbin-harnstoff (Th. Curtius†) 125, 207. |

— 11 IV —

$C_{11}H_{14}O_5N_2S$ Benzolsulfonaminopyridin (Th. Curtius†) 125, 321.

— 11 V —

$C_{11}H_{14}O_5N_2ClS$ 1-p-Chlorbenzolsulfon-4-carbonsäure-äthylester-5-oxytriazol (Th. Curtius†) 125, 357.

 C_{13} -Gruppe

| | |
|----------------------|--|
| $C_{12}H_{15}N_3$ | Aminodiphenylamin (Th. Curtius†) 125, 320. |
| $C_{12}H_{14}O_4$ | Athoxymethoxyvinylbenzoësäure (H. Kondo u. T. Kondo) 126, 50. |
| $C_{12}H_{14}O_4$ | 3-Athoxy-4-methoxy-6-äthyl-benzoësäure (H. Kondo u. T. Kondo) 126, 50, 52. |
| $C_{12}H_{14}O_4N_4$ | Isobutylisoamylmalonsäure (Th. Curtius†) 125, 201. |
| $C_{12}H_{14}O_4N_4$ | Diisoamyl-N-amino-triazol (Th. Curtius†) 125, 241. |

— 12 III —

$C_{12}H_{14}O_5N_2$ 5-(4)-Methyl-pyrazol-3-carbonsäure, 1-(o)-Nitrobenzoylderivat (K. v. Auwers u. E. Cauer) 126, 163, 165.

$C_{12}H_{14}O_5N_2$ 5-Methyl-pyrazol-3-carbonsäure, Benzoylderivat (K. v. Auwers u. E. Cauer) 126, 162.

- C₁₂H₁₁O₃N₂** Hydrazo-isocyanat aus α -Phenylpropan- β,β,γ -tricarbonsäure-hydrazihydrazid (Th. Curtius† u. W. Sandhaas) 125, 101.
4,5-Dimethyl-pyrazol, N-(o-Nitrobenzoyl)-derivat (K. v. Auwers u. E. Cauer) 126, 169.
- C₁₂H₁₁O₃N₂** α -Phenyl-propan- β,β,γ -tricarbonsäure-hydrazi-azid (Th. Curtius† u. W. Sandhaas) 125, 101.
- C₁₂H₁₁O₃N₂** 1-Carbethoxy-4(3)-phenyl-pyrazol (K. v. Auwers u. E. Cauer) 126, 193, 194, 197.
- C₁₂H₁₁O₃N₂** α -Phenylpropan- β,β,γ -tricarbonsäurehydrazid (Th. Curtius† u. W. Sandhaas) 125, 108, 104.
- C₁₂H₁₁O₆S₂** 1,5-Naphthalin-disulfonsäuremonoäthylester (Th. Curtius†) 125, 409.
- C₁₂H₁₁O₆N** Butyrolacton- α -carbonsäure-p-toluidid (Th. Curtius† u. H. Sauerberg) 125, 148.
- C₁₂H₁₁O₆N₂** α -Phenyl-propan- β,β,γ -tricarbonsäure-hydrazihydrazid (Th. Curtius† u. W. Sandhaas) 125, 97.
- C₁₂H₁₁O₆N₃** Äthyläthylen - diisocyanat, Phenylharnstoff, I. (Th. Curtius†) 125, 84.
Benzylxaminsäurehydrazid, Acetonverb. (Th. Curtius† u. K. Raschig) 125, 484.
- C₁₂H₁₁O₆N₃** Phenylglycin-hydrazid- α -carbonsäure, Acetonverb. (Th. Curtius†) 125, 138.
- C₁₂H₁₁O₆N₂** Isobuttersäure-hydracid, Acetophenonverb. (Th. Curtius†) 125, 184.
- C₁₂H₁₁O₆N₂** p-Äthoxybenzhydrazid, Acetonverb. (Th. Curtius† u. W. Ulmer) 125, 58.
- C₁₂H₁₁O₆N₂** 1-Acetyl-tetrahydroindazol-8-carbonsäure-äthylester (K. v. Auwers u. E. Wolter) 126, 214.
- C₁₂H₁₁O₆N** Isoamyl-N-phenylurethan (W. Nekrassow u. N. Melnikow) 126, 92.
- C₁₂H₁₁O₆N₂** Anilin + Sarkosinanhydrid (P. Pfeiffer, O. Angern, L. Wang, R. Seydel u. K. Quehl) 126, 186.
- C₁₂H₁₁O₆N₂** Symm. Isoamyl-phenyl-harnstoff (Th. Curtius†) 125, 198.
- C₁₂H₁₁O₆N₂** Citronensäure + Sarkosinanhydrid (P. Pfeiffer, O. Angern, L. Wang, R. Seydel u. K. Quehl) 126, 117.
- C₁₂H₂₀O₆N₂** Succinyldiglycinester (Th. Curtius†) 125, 88.
- C₁₂H₂₄O₆N₂** Symm. Diisobutylacetyl-hydrazin (Th. Curtius†) 125, 198.

— 12 IV —

- C₁₂H₁₁O₆NS** α -(β)Naphthalinsulfon-aminoglykolsäure (Th. Curtius†) 125, 378, 396.
- C₁₂H₁₁O₆N₂S** p-Toluolsulfonamino-pyridin (Th. Curtius†) 125, 337.
- C₁₂H₁₁O₆NS** β -Naphthalinsulfonsäure + Glykokoll (P. Pfeiffer, O. Angern, L. Wang, R. Seydel u. K. Quehl) 126, 125.
- C₁₂H₁₁O₆NS** 2,6-Naphtholsulfonsäure + Glykokoll (P. Pfeiffer, O. Angern, L. Wang, R. Seydel u. K. Quehl) 126, 128.
- C₁₂H₁₁O₆N₂Cl** Salzsaurer m-Tolyl-alanin-äthylester (Th. Curtius†) 125, 290.
- C₁₂H₁₁O₆N₂S** m-Benzol-disulfon-hydrazid, Diacetionverb. (Th. Curtius†) 125, 360.

— 12 V —

- C₁₂H₁₁O₆N₂ClS** p-Chlorbenzolsulfon - o - phenylenediamin (Th. Curtius†) 125, 849.

C₁₃-Gruppe

| | |
|--|--|
| C₁₃H₁₈O₂ | 3-Äthoxy-4-methoxy-6-äthyl-acetophenon (H. Kondo u. T. Kondo) 126, 52. |
| C₁₃H₂₀O₂ | Äthylisobutylmalonsäure-diäthylester (Th. Curtius†) 125, 170. |
| C₁₃H₂₆O₂ | Isobutyl-isoamyl-essigsäure-äthylester (Th. Curtius†) 125, 202. |
| — 18 III — | |
| C₁₃H₁₁O₂N | Phenyl-N-phenylurethan (W. Nekrassow u. N. Melnikow) 126, 95. |
| C₁₃H₁₁O₂N₂ | 5-(4)-Methyl-pyrazol-3-carbonsäure, 1,(o)-Nitrobenzoylderivat, Methylester (K. v. Auwers u. E. Cauer) 126, 168, 168. |
| C₁₃H₁₂O₂N₂ | 1-Acetyl-4-phenyl-pyrazol-3-carbonsäure-methylester (K. v. Auwers u. E. Cauer) 126, 197. |
| C₁₃H₁₃O₂N₂ | 1-Benzyl - 1,2,3-triazol-4,5-dicarbonsäuremethylester (Th. Curtius† u. K. Raschig) 125, 492. |
| C₁₃H₁₅O₂N₂ | 1-Benzyl-1,2,3-triazol-4,5-dihydro-4,5-dicarbonsäure-dimethylester (Th. Curtius† u. K. Raschig) 125, 489. |
| C₁₃H₁₆O₂N₂ | p-Nitrobenzyl-malon-hydrazidsäure, Acetonverb. (Th. Curtius†) 125, 295. |
| C₁₃H₁₆O₂N | Benzal-isopropyl-malon-hydrazidsäure (Th. Curtius†) 125, 249. |
| C₁₃H₁₆O₂N₄ | Harnstoff aus Phenyl-succinyl-diglycin-diazid (Th. Curtius†) 125, 76. |
| C₁₃H₁₆O₂N₂ | Äthylsuccinhydrazidsäure, Benzoylderivat (Th. Curtius†) 125, 81. |
| C₁₃H₁₆O₂N₂ | p-Oxybenzoësäure-Sarkosinanhydrid (1:1) (P. Pfeiffer, O. Angern, L. Wang, R. Seydel u. K. Quehl) 126, 121. |
| C₁₃H₁₈ON₂ | Isobutyl-essigsäure-hydrazid, Benzalverb. (Th. Curtius†) 125, 191. |
| C₁₃H₁₈O₂N₂ | Isobutyl-essigsäure-hydrazid, Oxybenzalverb. (Th. Curtius†) 125, 192. |
| C₁₃H₁₈O₂N₂ | Isobutyl-essigsäure-hydrazid, Benzoylverb. (Th. Curtius†) 125, 192. |
| C₁₃H₁₈O₂N₄ | Isopropyl-ureido-essigsäurehydrazid, Benzalverb. (Th. Curtius†) 125, 189. |
| C₁₃H₁₈O₂N₂ | 1-Carbäthoxy-tetrahydroindazol-3-carbonsäure-äthylester (K. v. Auwers u. E. Wolter) 126, 213. |
| C₁₃H₁₈O₂N | Piperidin + Resacetophenon (P. Pfeiffer, O. Angern, L. Wang, R. Seydel u. K. Quehl) 126, 184. |
| C₁₃H₂₁O₂N₂ | m-Kresol + Sarkosin (P. Pfeiffer, O. Angern, L. Wang, R. Seydel u. K. Quehl) 126, 188. |
| C₁₃H₂₁O₃N | Diisobutyl-malon-amidsäure, Athylester (Th. Curtius†) 125, 239. |
| C₁₃H₂₁O₂N₂ | Isobutyl-isoamyl-essigsäurehydrazid, Acetylverb. (Th. Curtius†) 125, 204. |
| C₁₃H₂₇O₂N | Isobutylisoamylcarbin-carbaminsäure-äthylester (Th. Curtius†) 125, 208. |
| C₁₃H₂₆ON₂ | Symm. Diisohexyl-harnstoff (Th. Curtius†) 125, 167. |
| — 18 IV — | |
| C₁₃H₁₆O₄N₂S | 4- α -(β)-Naphthalinsulfon-amidocarbon-5-oxytriazol (Th. Curtius†) 125, 875, 898. |
| C₁₃H₁₁O₄N₂S | 1-Amino-4- α -naphthalinsulfonamidocarbon-5-oxytriazol (Th. Curtius†) 125, 877, 899. |

- $C_{18}H_{13}O_4N_6S$ 1- α -Naphthalinsulfon-4-carbonamid-5-oxytriazol (Th. Curtius†) 125, 875, 897.
 $C_{18}H_{14}O_4N_6S$ Benzolsulfonmethyl-phenylenediamin (Th. Curtius†) 125, 815.
 p-Toluolsulfonphenylendiamin (Th. Curtius†) 125, 880.
 α -Naphthalinsulfon-hydrazid, Acetonverb. (Th. Curtius†) 125, 868.
 $C_{18}H_{15}O_6NS$ β -Naphthalinsulfonsäure + Sarkosin (P. Pfeiffer, O. Angern, L. Wang, R. Seydel u. K. Quehl) 126, 126.
 $C_{18}H_{17}O_6NS$ Benzolsulfonaminomalonsäure-diäthylester (Th. Curtius†) 125, 828.

— 18 V —

- $C_{18}H_{14}O_3N_3ClS$ p-Chlorbenzol-sulfonhydrazid, Benzalverb. (Th. Curtius†) 125, 342.
 $C_{18}H_{15}O_3NCIS$ p-Chlorbenzolsulfon-o-toluidid (Th. Curtius†) 125, 844.
 $C_{18}H_{13}O_3N_3ClS$ p-Chlorbenzolsulfon-o-aminomethylanilin (Th. Curtius†) 125, 850.

 C_{14} -Gruppe

- $C_{14}H_{15}O_9$ p-Kresolbenzoat (H. Kondo u. T. Kondo) 126, 87.
 $C_{14}H_{18}N_4$ Diisohexyl-N-aminotriazol (Th. Curtius†) 125, 270.

— 14 III —

- $C_{14}H_9O_4Br_2$ 2,8-Dibromanthrachinon (H. Waldmann) 126, 74.
 $C_{14}H_9O_4Cl_2$ 5,8-(6,7)-Dichlorchinizarin (H. Waldmann) 126, 250, 258.
 $C_{14}H_9O_4Cl$ 6-Chlor-chinizarin (H. Waldmann) 126, 255.
 $C_{14}H_9O_4Br$ 6-Bromchinizarin (H. Waldmann) 126, 256.
 $C_{14}H_8O_5Br_2$ 5-Brom-4'-brom-benzophenon-carbonsäure-(2) (H. Waldmann) 126, 73.
 $C_{14}H_9O_5Br$ 5-Brom-benzophenon-carbonsäure-(2) (H. Waldmann) 126, 72.
 $C_{14}H_{15}O_5N_3$ 4,5-Dimethyl-pyrazol-3-carbonsäure-methylester, 1-[o-Nitrobenzoyl]-derivat (K. v. Auwers u. E. Cauer) 126, 170.
 $C_{14}H_{16}O_5N_3$ Aceton-oxalsäureäthylester, o-Nitrobenzoyl-hydrazon (K. v. Auwers u. E. Cauer) 126, 174.
 $C_{14}H_{16}O_4N_2$ Aceton-oxalsäureäthylester, Benzoylhydrazone (K. v. Auwers u. E. Cauer) 126, 178.
 $C_{14}H_{17}O_4N_2$ Hydrazo-urethan des γ -Phenyl- β,β -dicarboxylpropylalkohols (Th. Curtius† u. W. Sandhaas) 125, 102.
 $C_{14}H_{18}O_5N_2$ Isobutyl-malonhydrazidsäure, Benzalverb. (Th. Curtius†) 125, 257.
 $C_{14}H_{16}O_4N_2$ Phenyläther-glykolsäure-hydrazid-o-carbonsäure-äthylester (Salicylsäureäthylesterhydrazid), Acetonverb. (Th. Curtius†) 125, 115.
 $C_{14}H_{20}O_5N_2$ Isoamylessigsäurehydrazid, Benzalverb. (Th. Curtius†) 125, 159.
 Isobutyl-essigsäurehydrazid, Acetophenonverb. (Th. Curtius†) 125, 192.
 $C_{14}H_{20}O_4N_2$ Phenylsuccinyl-diglycin-dihydrazid (Th. Curtius†) 125, 74.
 $C_{14}H_{22}O_5N_2$ Symm. Äthylisobutylcarbinphenylharnstoff (Th. Curtius†) 125, 179.
 $C_{14}H_{22}O_5N_2$ Äthyl-isobutyl-essigsäurehydrazid, o-Oxybenzalverb. (Th. Curtius†) 125, 174.
 $C_{14}H_{22}O_4N_2$ Weinsäure + Sarkosinanhydrid (2:1) (P. Pfeiffer, O. Angern, L. Wang, R. Seydel u. K. Quehl) 126, 116.

$C_{11}H_{16}O_5N_2$ Buttersäure + Sarkosinanhidrid (2:1) (P. Pfeiffer, O. Angern, L. Wang, R. Seydel u. K. Quehl) 126, 116.
 $C_{11}H_{16}O_5N_2S$ Symm. Diisoamylacetylhydrazin (Th. Curtius†) 126, 159.

— 14 IV —

$C_{11}H_{16}O_5ClBr$ 2,6-Chlor-brom-anthrachinon (H. Waldmann) 126, 75.
 $C_{11}H_{16}O_4N_2S$ β -Anthrachinon-sulfon-azid (Th. Curtius†) 125, 420.
 $C_{11}H_{16}O_5ClBr$ 5-Chlor-4'-brom-benzophenon-carbonsäure-(2) (H. Waldmann) 126, 75.
5-Brom-4'-chlor-benzophenon-carbonsäure-(2) (H. Waldmann) 126, 75.
 $C_{14}H_{15}O_5N_2S$ Anthrahydrochinonsulfonhydrazid (Th. Curtius†) 125, 422.
 $C_{14}H_{14}O_5N_2S$ p-Toluol-sulfon-hydrazid, Benzalverb. (Th. Curtius†) 125, 326.
 $C_{14}H_{15}O_5N_2S$ Benzolsulfonaminodimethylanilin (Th. Curtius†) 125, 317.
 $C_{14}H_{14}O_5N_2S_2$ 1,5-Naphthalindisulfamino-glykolsäure (Th. Curtius†) 125, 418.
 $C_{14}H_{15}O_5N_2S$ β -Naphthalinsulfosäure + Glycylglycin (P. Pfeiffer, O. Angern, L. Wang, R. Seydel u. K. Quehl) 126, 126.
 $C_{14}H_{15}O_5N_2S$ 2,6-Naphtholsulfosäure + Glycylglycin (P. Pfeiffer, O. Angern, L. Wang, R. Seydel u. K. Quehl) 126, 128.
 $C_{14}H_{15}O_5N_2S$ p-Kresolmethyloxathersulfosäure + Sarkosinanhidrid (1:1) (P. Pfeiffer, O. Angern, L. Wang, R. Seydel und K. Quehl) 126, 124.

— 14 V —

$C_{14}H_{15}O_5N_2ClS$ p-Chlorbenzolsulfonaminodimethylanilin (Th. Curtius†) 125, 852.

 C_{16} -Gruppe

$C_{16}H_{16}$ Cadinen (W. Krestinski u. F. Ssolodki) 126, 19.
 $C_{16}H_{16}Cl_2$ Cadinendihydrochlorid (W. Krestinski u. F. Ssolodki) 126, 19.

— 15 III —

$C_{16}H_{16}O_5Br_2$ 5-Brom-4'-brom-benzophenon-carbonsäure-(2)-[γ -]ester (H. Waldmann) 126, 74.
 $C_{16}H_{16}ONBr$ 2-Phenyl-4-brom-chinolin (H. John) 126, 221.
 $C_{16}H_{16}O_5Br$ 5-Brombenzophenon-carbonsäure-(2)-methylene-ester (H. Waldmann) 126, 72.
 $C_{16}H_{16}O_5N_4$ Phenylfärther-glykolsäure-anilid-o-carbonsäureazid (Th. Curtius†) 125, 117.
 $C_{16}H_{16}O_5N_2$ Benzyl-oxaminsäure-anilid (Benzyl-phenyl-oxamid) (Th. Curtius† u. K. Raschig) 125, 485.
 $C_{16}H_{16}O_5N$ p-Äthoxy-benz-anilid (Th. Curtius† u. W. Ulmer) 125, 59.
 $C_{16}H_{16}O_5N_3$ Benzoyl-p-amino-dimethylanilin (Th. Curtius†) 125, 386.
1(2)[p-Tolyl]-tetrahydro-indazol (K. v. Auwers u. Wolter) 126, 215.
 $C_{16}H_{16}O_5N_2$ Symm. Phenyl-p-äthoxy-phenyl-harnstoff (Th. Curtius† u. W. Ulmer) 125, 81.
 $C_{16}H_{16}O_5N_4$ p,p'-Dinitrosodimethyldiamino-diphenylmethan (Th. Curtius†) 125, 316.
 $C_{16}H_{16}O_5N_4$ Aceton- α -phenyl-propan- β,β,γ tricarbonsäure-hydrazid (Th. Curtius† u. W. Sandhaas) 125, 100.
 $C_{16}H_{16}O_5N_2$ Isoamyl-malon-hydrazidsäure, Benzalverb. (Th. Curtius†) 125, 273.

- C₁₆H₂₀O₃N₄** Phenyläther-glykolsäure-o-carbonsäure-dihydracid (Salicyl-essigsäuredihydracid), Diacetonverb. (Th. Curtius†) 125, 116.
- C₁₆H₂₁O₃N₅** Phenylglycin-o-carbonsäure-dihydracid, Diacetonverb. (Th. Curtius†) 125, 128.
- C₁₆H₂₂ON₂** Äthyl-isobutyl-essigsäurehydrazid, Benzalverb. (Th. Curtius†) 125, 174.
- C₁₆H₂₂O₃N₂** Äthyl-isobutyl-essigsäure-hydrazid, Benzoylverb. (Th. Curtius†) 125, 175.
- C₁₆H₂₃O₃N₄** Isoamyl-ureido-essigsäure-hydrazid, Benzalverb. (Th. Curtius†) 125, 199.
- C₁₆H₂₅O₅N₄** Dibutyldien-harnstoff-dicarbaminsäure-äthylester (Th. Curtius†) 125, 235.
- C₁₆H₂₅ON₂** Symm. Diäthylisobutylcarbinharnstoff (Th. Curtius†) 125, 177.

— 15 IV —

- C₁₆H₁₅O₃N₅S** β -Naphthalinsulfonaminopyridin (Th. Curtius†) 125, 389
- C₁₆H₁₅O₃N₅S** 1- α -(β)-Naphthalinsulfon-4-carbonsäureäthylester-5-oxytriazol; 1- α -Naphthalinsulfon-4-carbonsäureäthylester-5-triazolon; α -Naphthalinsulfonaminodiazomalonäureäthylester (Th. Curtius†) 125, 370, 388; β -Naphthalinsulfonaminodiazomalonester 398, 395.
- C₁₆H₁₇O₃N₈S** p-Toluolsulfon-p-xylidid (Th. Curtius†) 125, 828.
- C₁₆H₁₈O₃N₈S** p-Toluolsulfonaminodimethylanilin (Th. Curtius†) 125, 385.

C₁₆-Gruppe

- C₁₆H₁₆O₅** Trimethoxygallussäurephenylester (R. O. Pepe) 126, 248.
- C₁₆H₁₇N₃** Benzal-p-dimethylaminobenzaldazin (Th. Curtius† u. A. Bertho) 125, 36.
- C₁₆H₂₁N₅** Symm. Benzyl-p-dimethylaminobenzylhydrazin (Th. Curtius† u. A. Bertho) 125, 37.

— 16 III —

- C₁₆H₁₆O₄N₄** Diphenylen-tetrazin-m,m'-dicarbonsäure (Th. Curtius† u. A. Hess) 125, 49, 50.
- C₁₆H₁₆O₄Cl₂** 1,4-Dimethoxy-5,8-(6,7)-dichloranthrachinon (H. Waldmann) 126, 253, 254.
- C₁₆H₁₇O₄Cl** 1,4-Dimethoxy-8-chloranthrachinon (H. Waldmann) 126, 255.
- C₁₆H₁₇O₄Br** 1,4-Dimethoxy-6-bromanthrachinon (H. Waldmann) 126, 256.
- C₁₆H₁₂O₄N₄** Diphenylen-N-dihydro-tetrazin-m,m'-dicarbonsäure (Th. Curtius† u. A. Hess) 125, 48.
- C₁₆H₁₄O₅N₃** p-Nitrobenzyl-malon-anilidsäure (Th. Curtius†) 125, 297.
- C₁₆H₁₅O₅N₃** Benzyl-oxaminsäure-hydrazid, Benzalverb. (Th. Curtius† u. K. Raschig) 125, 484.
- C₁₆H₁₆O₅N₂** Phenylglycin-hydrazid-o-carbonsäure, Benzalverb. (Th. Curtius†) 185, 138.
- C₁₆H₁₆O₃N₅** Phenylamino-methyl-benzylurethan-o-carbonsäureazid (Th. Curtius†) 125, 130.
- C₁₆H₁₆O₄N₂** p-Äthoxybenzhydrazid, m-(p)-Nitrobenzalverb. (Th. Curtius† u. W. Ulmer) 125, 57.
- C₁₆H₁₆O₃N₂** p-Äthoxybenzhydrazid, Benzalverb. (Th. Curtius† u. W. Ulmer) 125, 57.
- Benzyloxaminsäure-p-toluidid (Th. Curtius† u. K. Raschig) 125, 485.

- $C_{10}H_{10}O_3N_2$ p-Äthoxybenzhydrazid, o-Oxybenzalverb. (Th. Curtius† u. W. Ulmer) 125, 57.
 Benzylallophansäurebenzylester (Th. Curtius† u. K. Raschig) 125, 486.
- $C_{10}H_{10}O_2N_2$ Benzyl-allophansäure-p-toluidid (Benzyl-p-tolyl-biuret) (Th. Curtius† u. K. Raschig) 125, 486.
- $C_{10}H_{10}O_2N_2$ Benzyloxaminsäure, Benzylaminsalz (Th. Curtius† u. K. Raschig) 125, 481.
- $C_{10}H_{10}O_2N_4$ Phenyl-succinyl-dihydrazid, Diacetonverb. (Th. Curtius†) 125, 70.
- $C_{10}H_{10}O_3N_4$ Isoheryl-ureido-essigsäure-hydrazid, Benzalverb. (Th. Curtius†) 125, 169.
- $C_{10}H_{10}O_3N_6$ 1,2,5-Triazol-1, β -propionsäure-4,5-dicarbonsäure-trihydrazid, Triacetonverb. (Th. Curtius† u. W. Klavehn) 125, 516.
- $C_{10}H_{10}O_3N_6$ Symm. Diethylisobutylacetyl-hydrazin (Th. Curtius†) 125, 175.

— 16 IV —

- $C_{10}H_{10}O_3N_6S_2$ 1-(1,5-Naphthalindisulfon)-bis-4-carbonsäure-5-oxytriazol (Th. Curtius†) 125, 417.
- $C_{10}H_{11}O_3N_6S_2$ 4-(1,5-Naphthalindisulfonamido-carbon)-bis-5-oxytriazol (Th. Curtius†) 125, 419.
- $C_{10}H_{11}O_2N_6S$ β -Naphthalinsulfon-o-phenylenediamin (Th. Curtius†) 125, 383.
- $C_{10}H_{11}O_4N_6S$ 1-Amino-4- β -naphthalinsulfamido-carbon-5-oxytriazol, Acetonverb. (Th. Curtius†) 125, 400.
- $C_{10}H_{11}O_4N_6S$ Acetylsulfanilsäure-p-xylidid (Th. Curtius†) 125, 383.
- $C_{10}H_{12}O_4N_6S$ β -Naphthalinsulfonsäure-+ Sarkosinanhydrid (1:1) (P. Pfeiffer, O. Angern, L. Wang, R. Seydel u. K. Quethl) 126, 127.
- $C_{10}H_{12}O_4N_6S_2$ 1,5-Naphthalindisulfonhydrazid, Diacetonverb. (Th. Curtius†) 125, 405, 411.

— 16 V —

- $C_{10}H_{12}O_4NCIS$ p-Chlorbenzolsulfon- α -naphthalid (Th. Curtius†) 125, 847.
- $C_{10}H_{12}O_4N_2SCl$ β -Naphthalinsulfon-o-phenylenediamin, Hydrochlorid (Th. Curtius†) 125, 884.

 C_{17} -Gruppe

- $C_{17}H_{16}O_7$ Trimethoxy-galloyl-p-oxy-benzoësäure (R. O. Pepe) 126, 244.
- $C_{17}H_{22}N_2$ p,p'-Tetramethyldiaminodiphenylimethan (Th. Curtius†) 125, 318, 335, 352, 363, 388.

— 17 III —

- $C_{17}H_{12}O_6N_2$ 1-Amino-4-hydrazidocarbon-5-oxytriazol, Di-o-nitrobenzalverb. (Th. Curtius†) 125, 879.
- $C_{17}H_{13}O_6N_2$ 1(2){o-Nitrobenzoyl}-3-methyl-(phenyl)-5-phenyl-(methyl)-pyrazol (K. v. Auwers u. E. Cauer) 126, 176.
- $C_{17}H_{14}ON_2$ 1-Acetyl-3,5-diphenyl-pyrazol (K. v. Auwers u. E. Cauer) 126, 193, 194.
- $C_{17}H_{14}O_6N_2$ 1-Amino-4-hydrazidocarbon-5-oxytriazol, Dibenzalverb. (Th. Curtius†) 125, 879, 401.
- $C_{17}H_{14}O_6N_2$ 1-Amino-4-hydrazidocarbon-5-oxytriazol, Di-o-oxybenzalverb. (Th. Curtius†) 125, 879.
- $C_{17}H_{16}O_4N_2$ Benzoyl-aceton, o-Nitrobenzoyl-hydrazone (K. v. Auwers u. E. Cauer) 126, 175.

| | |
|----------------------|---|
| $C_{17}H_{16}O_6N_2$ | p-Nitrobenzyl-malon-hydrazidsäure, Benzalverb. (Th. Curtius†) 125, 296. |
| $C_{17}H_{16}ON_2$ | 3-Methyl-5-phenyl-pyrazolin, Benzoylederivat (K. v. Auwers u. E. Cauer) 126, 172. |
| $C_{17}H_{16}O_5N_4$ | Amidocarbon-imino-bernsteinsäure-dianilid (Th. Curtius† u. W. Dörr) 125, 448. |
| $C_{17}H_{17}O_4N$ | Phenylätherglykolsäureanilid-o-carbonsäureäthylester (Th. Curtius†) 125, 123. |
| $C_{17}H_{16}O_2N_4$ | p,p-Diamino-dibenzyl-malonsäure, cycl. sek. Hydrazid (Th. Curtius†) 125, 299. |
| $C_{17}H_{18}O_3N_2$ | p-Äthoxybenzhydrazid, m-Methoxybenzalverb. (Th. Curtius† u. W. Ulmer) 125, 57. |
| $C_{17}H_{16}O_4N_2$ | Phenyläther-glykolsäure-anilid-o-carbaminsäure-äthylester (Th. Curtius†) 125, 136. |
| $C_{17}H_{16}O_5N_2$ | Phenyläther-glykolsäure-anilid-o-carbaminsäure-äthylester (Th. Curtius†) 125, 119. |
| $C_{17}H_{19}N_2S$ | Phenyläther-oxymethyl-phenylharnstoff-o-carbonsäure-äthylester (Th. Curtius†) 125, 125. |
| $C_{17}H_{18}N_2S$ | 2,4-Dimethyl-3-phenyl-2-benzyliden-carbothialdin (K. Bodendorf) 126, 239. |
| $C_{17}H_{19}O_2N$ | Coclaurin (H. Kondo u. T. Kondo) 126, 33. |
| $C_{17}H_{20}O_3N_2$ | Symm. Di-p-äthoxy-diphenylharnstoff (Th. Curtius† u. W. Ulmer) 125, 80. |
| $C_{17}H_{20}O_4N_4$ | o,o'-Dinitrotetramethylaminodiphenylmethan (Th. Curtius†) 125, 318. |
| $C_{17}H_{21}O_2N_4$ | Diaceton-benzyl-bernsteinsäure-dihydrazid (Th. Curtius† u. W. Sandhaas) 125, 105. |
| $C_{17}H_{22}ON_2$ | Symm. Isobutylisoamyl-carbin-phenyl-harnstoff (Th. Curtius†) 125, 208. |

— 17 IV —

| | |
|-----------------------|--|
| $C_{17}H_{14}O_2N_2S$ | α -Naphthalinsulfonhydrazid, Benzalverb. (Th. Curtius†) 125, 368. |
| $C_{17}H_{16}O_2N_2S$ | β -Naphthalinsulfonaminomonomethylanilin (Th. Curtius†) 125, 386. |

 C_{18} -Gruppe

| | |
|-------------------|--|
| $C_{18}H_{22}N_4$ | p-Dimethylaminobenzaldazin (Th. Curtius† u. A. Bertho) 125, 28. |
| $C_{18}H_{23}N_4$ | Symm. p,p'-Tetramethylaminodibenzylhydrazin (Th. Curtius† u. A. Bertho) 125, 80. |

— 18 III —

| | |
|-----------------------|--|
| $C_{18}H_{10}O_6Cl_2$ | 5,8-Dichlor-diacetyl-chinizarin (H. Waldmann) 126, 252. |
| $C_{18}H_{11}O_6Cl$ | 6-Chlor-diacetyl-chinizarin (H. Waldmann) 126, 255. |
| $C_{18}H_{11}O_6Br$ | 6-Brom-diacetyl-chinizarin (H. Waldmann) 126, 256. |
| $C_{18}H_{16}O_9N_2$ | 1-Carbäthoxy-3,5-diphenyl-pyrazol (K. v. Auwers u. E. Cauer) 126, 193. |
| $C_{18}H_{17}O_5N_2$ | p-Nitrobenzyl-malon-hydrazidsäure, Acetophenonverb. (Th. Curtius†) 125, 298. |
| $C_{18}H_{18}O_3N_2$ | m-Xylyl-malon-hydrazidsäure, Benzalverb. (Th. Curtius†) 125, 281. |
| $C_{18}H_{18}O_3N_4$ | Hydrazi-phenylharnstoff (Th. Curtius† u. W. Sandhaas) 125, 102. |
| $C_{18}H_{18}O_4N_2$ | Phenyläther-glykolsäure-hydrazid-o-carbonsäure-äthylester, (Salicylessigsäureäthylesterhydrazid), Benzalverb. (Th. Curtius†) 125, 114. |

- $C_{18}H_{19}O_5N_3$ Phenylglycin-hydrazid-o-carbonsäure-äthylester, Benzalverb. (Th. Curtius†) 125, 185.
 $C_{18}H_{20}O_5N_4$ Äthylsuccinyl-dianilid (Th. Curtius†) 125, 82.
 $C_{18}H_{20}O_5N_3$ n-Propyl-malonsäure-dianilid (Th. Curtius†) 125, 233.
 $C_{18}H_{21}O_5N_4$ p-Äthoxy-benzal-p-äthoxy-benzhydrazid (Th. Curtius† u. W. Ulmer) 125, 62.
 $C_{18}H_{22}O_5N_4$ Äthyl-äthylen-diisocyanat, Phenylbarnstoff II (Th. Curtius†) 125, 85.
 $C_{18}H_{22}O_5N_3$ Phenyl-succinyl-diglycin-diäthylester (Th. Curtius†) 125, 74.
 $C_{18}H_{23}O_6N_4$ Urethan aus Phenyl-succinyl-diglycin-diazid (Th. Curtius†) 125, 77.
 $C_{18}H_{23}ON_2$ Isobutyl-isoamyl-essigsäure-hydrazid, Benzalverb. (Th. Curtius†) 125, 203.
 $C_{18}H_{23}ON_3$ Isobutyl-isoamyl-essigsäure-hydrazid, Benzoylverb. (Th. Curtius†) 125, 204.

— 18 IV —

- $C_{18}H_{16}O_4N_3S$ Benzolsulfonaminodiphenylamin (Th. Curtius†) 125, 819.
 $C_{18}H_{17}O_4NS$ α -(β)-Naphthalinsulfon-p-xylidid (Th. Curtius†) 125, 869, 881.

 C_{19} -Gruppe

- $C_{19}H_{19}O_3$ Abbauprodukt des Tetramethylcoclaurinmethinmethylsulfats (H. Kondo u. T. Kondo) 126, 40.

— 19 III —

- $C_{19}H_{18}O_3N_4$ Benzal- α -phenyl-propan- β,β,γ -tricarbonsäure-hydrazo-hydrazid (Th. Curtius†) 125, 100.
 $C_{19}H_{18}O_3N_6$ Amidocarbon-imino-bernsteinsäure-dihydrazid, Dibenzalverb. (Th. Curtius† u. W. Dörr) 125, 441.
 $C_{19}H_{19}O_3N$ Carbodiaminobernsteinsäure-dihydrazid (Dibenzalverb. (Th. Curtius† u. W. Dörr) 125, 442.
 $C_{19}H_{19}O_3N$ Piperidin + 2-Oxyanthrachinon (P. Pfeiffer, O. Angern, L. Wang, R. Seydel u. K. Quehl) 126, 184.
 $C_{19}H_{19}O_4N$ Piperidin + Alizarin (P. Pfeiffer, O. Angern, L. Wang, R. Seydel u. K. Quehl) 126, 185.
 $C_{19}H_{20}O_4N_4$ β -Oxäthyl-malonsäure-dihydrazid, Dibenzalverb. (Th. Curtius† u. H. Sauerberg) 125, 146.
 $C_{19}H_{21}O_3N$ 1-(4'-Methoxybenzyl)-6,7-dimethoxydihydroisochinolin (H. Kondo u. T. Kondo) 126, 45.
 $C_{19}H_{22}O_3N_2$ β -Oxäthyl-malonsäure-di-p-toluidid (Th. Curtius† u. H. Sauerberg) 125, 148.
 $C_{19}H_{23}O_4N$ 4'-Methoxybenzylhomoveratrylamin (H. Kondo u. T. Kondo) 126, 44.
 $C_{19}H_{23}ON_2$ Isobutyl-isoamyl-essigsäure-hydrazid, Acetophenonverb. (Th. Curtius†) 125, 204.

— 19 IV —

- $C_{19}H_{18}O_7N_3S$ 1-(β -Anthrachinonsulfon)-4-carbonsäureäthylester-5-oxytriazol; 1-(β -Anthrachinonsulfon-4-carbonsäureäthylester-5-triazol); β -Anthrachinonsulfaminodiazomaloninsäureäthylester (Th. Curtius†) 125, 424.
 $C_{19}H_{19}O_9N_3S$ Benzolsulfumethylphenyldiamin, Pikrat (Th. Curtius†) 125, 816.
 $C_{19}H_{20}O_6N_2S$ p-Toluolsulfonsaures p-Toluolsulfonaminopyridin (Th. Curtius†) 125, 388.

C₂₀-Gruppe**C₁₀H₁₄S₂** β-Dinaphthyldisulfid (Th. Curtius†) 125, 387.

— 20 III —

C₂₀H₁₅O₃N β-Naphthalinsulfon-α-naphthalid (Th. Curtius†) 125, 182.
C₂₀H₁₆O₃N₂ Äthylbersteinsäuredihydrasid, Di-m-nitrobenzalverb. (Th. Curtius†) 125, 80.**C₂₀H₁₇O₃N₄** Äthylbersteinsäuredihydrasid, Dibenzalverb. (Th. Curtius†) 125, 80.
Dibenzal-n-propylmalonsäure-dihydrasid (Th. Curtius†) 125, 226.**C₂₁H₁₈O₄N₄** n-Iso-propyl-malonsäure-dihydrasid, Dibenzalverb. (Th. Curtius†) 125, 232, 244.**C₂₁H₁₉O₄N₄** Äthylbersteinsäuredibenzoyldihydrasid (Th. Curtius†) 125, 81.**C₂₁H₂₀O₄N₄** n-Propyl-malonsäure-dihydrasid, Dioxybenzalverb. (Th. Curtius†) 125, 228.**C₂₁H₂₁O₄N₄** Benzoësäure + Sarkosinanhydrid (2:1) (P. Pfeiffer, O.**C₂₁H₂₂O₄N₂** Angern, L. Wang, R. Seydel u. K. Quehl) 126, 117.**C₂₁H₂₃O₄N₃** p-Oxybenzoësäure + Sarkosinanhydrid (2:1) (P. Pfeiffer, O. Angern, L. Wang, R. Seydel u. K. Quehl) 126, 122.**C₂₁H₂₄O₄N₃** n-Propyl-malonsäure-di-p-toluid (Th. Curtius†) 125, 234.**C₂₁H₂₅O₄N₄** Trimethylcoolarin (H. Kondo u. T. Kondo) 126, 85.**C₂₁H₂₆O₄N₄** Acetyl-p-dimethylaminobenzyl-p-dimethylaminobenzalhydrat (Th. Curtius† u. A. Bertho) 125, 82.

— 20 IV —

C₁₀H₁₃O₄N₅S 1-Amino-4-α-(β-naphthalinsulfonamido)carbon-5-oxytriazol, Benzalverb. (Th. Curtius†) 125, 877, 899.**C₁₀H₁₄O₄N₄S₂** m-Benzol-disulfon-hydrazid, Dibenzalverb. (Th. Curtius†) 125, 859.**C₁₀H₁₅O₁₀N₈S₂** 1-(1,5-Naphthalindisulfon)-bis-4-carbonsäureäthylester-5-oxytriazol; 1-(1,5-Naphthalindisulfon)-bis-4-carbonsäureäthylester-5-triazol; 1,5-Naphthalin-disulfonaminodiazomalon-säureäthylester (Th. Curtius†) 125, 414.**C₂₁H₁₉O₄N₄S** Säure d. β-Naphtholorange + Sarkosinanhydrid (P. Pfeiffer,**C₂₁H₂₄O₄N₂J** O. Angern, L. Wang, R. Seydel u. K. Quehl) 126, 180.**C₂₁H₂₅O₄N₂J** 1-(4'-Methoxybenzyl)-6,7-dimethoxydihydroisochinolin (H. Kondo u. T. Kondo) 126, 46.**C₂₁-Gruppe****C₂₁H₁₆N₂** Lophin oder Triphenylglyoxalin (Th. Curtius u. K. Raschig) 125, 479.**C₂₁H₁₇N₂** Benzyl diphenylpyrrodiazol (Th. Curtius† u. K. Raschig) 125, 479.**C₂₁H₁₈N₂** Benzyl-4,5-diphenyl-1,2,3-triazol (Th. Curtius† u. K. Raschig) 125, 496.

— 21 III —

C₁₁H₁₆O₄N₂ Phenyläther-glykolsäure-o-carbonsäure-dianilid (Th. Curtius†) 125, 118.

- $C_{11}H_{10}O_2N_2$ Phenyläther-glykolsäure-anilid-o-phenylharnstoff (Th. Curtius†) 125, 118.
 $C_{11}H_{10}O_2N_2$ Phenyl-methyl-anilino-harnstoff-o-carbonsäure-anilid (Th. Curtius†) 125, 132.
 $C_{11}H_{10}O_2N_2$ β -Oxäthyl-malonsäure-dihydracid, Diacetophenonverb. (Th. Curtius† u. H. Sauerberg) 125, 146.
 $C_{11}H_{14}ON_2$ Symm. Diisobutylisoamylcarbin-harnstoff (Th. Curtius†) 125, 207.

— 21 IV —

- $C_{11}H_{14}O_2N_2Cl$ 2-Phenyl-8-(p)-chlorbenzoylamino-4-chinazolon (G. Heller) 126, 78.
 2-(p)-Chlorphenyl-8-benzoylamino-4-chinazolon (G. Heller) 126, 79.
 1-(o-Carboxyphenyl)-2-phenyl-5-(p)-chlorphenyl-1,3,4-triazol (G. Heller) 126, 80.
 $C_{11}H_{16}O_2N_2Cl$ p-Chlorbenzol-o-aminobenzoylhydrazid (G. Heller) 126, 79.

 C_{22} -Gruppe

- $C_{11}H_{16}O_2N_2$ Phenylbernsteinsäuredianilid (Th. Curtius†) 125, 71.
 $C_{11}H_{16}O_2N_2$ Phenyl-äthlen-diphenyl-diharnstoff (Th. Curtius†) 125, 72.
 $C_{11}H_{16}O_2N_2$ Sek. Salicylessigsäure-äthyl-ester-hydrazid (Th. Curtius†) 125, 122.
 $C_{11}H_{16}O_2N_2$ Diacetophenon-n-propylsäuredihydracid (Th. Curtius†) 125, 226.
 n-Propyl-malonsäure-dihydracid, Diacetophenonverb. (Th. Curtius†) 125, 238.
 $C_{11}H_{16}O_2N_2$ Sek. Phenylglycin-hydrazid-o-carbonsäure-äthylester (Th. Curtius†) 125, 185.
 $C_{11}H_{16}O_2N_2$ o-(p)-Methoxybenzoësäure (Anisësäure) + Sarkosinanhydrid (P. Pfeiffer, O. Angern, L. Wang, R. Seydel u. K. Quehl) 126, 120.
 $C_{11}H_{14}ON_2$ Symm. Diisobutylisoamyl-acetyl-hydrasin (Th. Curtius†) 125, 205.

— 22 IV —

- $C_{11}H_{11}O_2NS$ β -Anthrachinon-sulfon-p-xylidid (Th. Curtius†) 125, 423.
 $C_{12}H_{14}O_2N_2S$ m-Benzoldisulfondi-p-xylidid (Th. Curtius†) 125, 361, 362.
 $C_{11}H_{16}O_2N_2S$ 2,6-Naphtholsulfonaëre + Sarkosinanhydrid(1:2) (P. Pfeiffer, O. Angern, L. Wang, R. Seydel u. K. Quehl) 126, 129.
 $C_{12}H_{16}O_2N_2S$ p-Kresolmethylethersulfonaëre + Sarkosinanhydrid (2:1) (P. Pfeiffer, O. Angern, L. Wang, R. Seydel u. K. Quehl) 126, 124, 125.

 C_{23} -Gruppe

- $C_{23}H_{16}O_2N_2$ p-Äthoxbenzhydrazid, N-Phenylisatinverb. (Th. Curtius† u. W. Ulmer) 125, 58.
 $C_{23}H_{16}O_2N_2$ Phenyläther-glykolsäure-o-carbonsäure-dihydracid (Salicylessigsäuredihydracid), Dibenzalverb. (Th. Curtius†) 125, 116.
 $C_{23}H_{16}O_2N_2$ Phenylglycin-o-carbonsäure-dihydracid, Dibenzalverb. (Th. Curtius†) 125, 128.
 $C_{23}H_{16}O_2N_2$ Monobenzyl-p,p-diaminodibenzylessigsäure (Th. Curtius†) 125, 302.

- $C_{15}H_{14}O_2N_4$ p-Toluyl-methyl-anilino-harnstoff-o-carbonsäure-p-toluidid
(Th. Curtius†) 125, 184.
 $C_{23}H_{46}O_6N$ Triacetylcoclaurin (H. Kondo u. T. Kondo) 126, 84.

 C_{24} -Gruppe

- $C_{24}H_{32}O_4N_4$ Phenyl-succinyl-dihydrazid, Dibenzalverb. (Th. Curtius†) 125, 69.

— 24 IV —

- $C_{24}H_{20}O_4N_4S_2$ 1,5-Naphthalindisulfonhydrazid, Dibenzalverb. (Th. Curtius†) 125, 405.

 C_{25} -Gruppe

- $C_{25}H_{21}O_2N_7$ 1-Benzyl-1,2,8-triazol-4,5-dicarbonsäuredihydrazid, Dibenzalverb. (Th. Curtius† u. K. Raschig) 125, 498
 $C_{25}H_{21}O_5N_7$ 1-Benzyl-1,2,8-triazol-4,5-dihydro-dihydrazid, Dibenzalverb. (Th. Curtius† u. K. Raschig) 125, 488.
 $C_{26}H_{21}O_4N_4$ Dibenzal-benzyl-benzoësäure-dihydrazid (Th. Curtius† u. W. Sandhaas) 125, 105.

 C_{26} -Gruppe

- $C_{26}H_{20}O_4N_4$ Phenyl-succinyl-diglycin-dianillid (Th. Curtius†) 125, 76.
 $C_{26}H_{21}O_5N_9$ 1,2,8-Triazol-1,4,5-tricarbonsäure-trihydrazid, Tribenzalverb. (Th. Curtius† u. W. Klavehn) 125, 519.

— 26 IV —

- $C_{26}H_{20}O_4N_4S_2$ 1,5-Naphthalindisulfon-p-xylidid (Th. Curtius†) 125, 412.
 $C_{26}H_{20}O_5N_9S_2$ β -Naphthalinsulfonsäure + Sarkosinanhidrid (2:1) (P. Pfeiffer, O. Angern, L. Wang, R. Seydel u. K. Quehl) 126, 127.

 C_{27} -Gruppe

- $C_{27}H_{22}O_5N_9$ 1,2,8-Triazol-1-essigsäure-4,5-dicarbonsäure-trihydrazid, Tribenzalverb. (Th. Curtius† u. W. Klavehn) 125, 511.
 $C_{27}H_{22}O_5N_9$ 4,5-Dihydro-1,2,8-triazol-1-essigsäure-4,5-dicarbonsäure-trihydrazid, Tribenzalverb. (Th. Curtius† u. W. Klavehn) 125, 528.

 C_{28} -Gruppe

- $C_{28}H_{25}O_5N_9$ 1,2,8-Triazol-1, β -propionsäure-4,5-dicarbonsäure-trihydrazid, Tribenzalverb. (Th. Curtius† u. W. Klavehn) 125, 515.
 $C_{28}H_{25}O_4N_6$ Phenyl-succinyl-diglycin-dihydrazid, Dibenzalverb. (Th. Curtius†) 125, 75.

 C_{29} -Gruppe.

- $C_{29}H_{20}O_5N_8$ Diphenyl-harnstoff-di-o-amino-methyl-phenyl-harnstoff (Th. Curtius†) 125, 132.

C₃₁-Gruppe

- C₃₁H₂₆O₉N₄** p,p-Diamino-dibenzyl-malonsäure, Cycl. sek. Hydrazid, Di-benzalverb. (Th. Curtius†) 125, 301.
C₃₁H₂₆O₉N₆ Diphenyl-harnstoff-di-o-amino-methyl-benzylurethan (Th. Curtius†) 125, 181.

C₃₃-Gruppe

- C₃₃H₃₄O₄N₄** Symm. Dibenzoyl-p,p'-tetramethyldiaminodibenzyl-hydrazin (Th. Curtius† u. A. Bertho) 125, 82.

C₃₅-Gruppe

- C₃₅H₃₇O₁₇N₂S₃** 2,6-Naphtholsulfonsäure + Sarkosin (P. Pfeiffer, O. Angern, L. Wang, R. Seydel u. K. Quehl) 126, 128.

C₃₈-Gruppe

- C₃₈H₃₁O₆N** Tribenzoyleoclaurin (H. Kondo u. T. Kondo) 126, 34.

C₄₀-Gruppe

- C₄₀H₃₉O₆N** β -Naphthylamin + 1-Methoxyanthrachinon (1:2) (P. Pfeiffer, O. Angern, L. Wang, R. Seydel u. K. Quehl) 126, 187.

C₅₄-Gruppe

- C₅₄H₆₂O₂₀N₁₀S₄** Säure des Ponçau 2R + Sarkosinanhidrid (P. Pfeiffer, O. Angern, L. Wang, R. Seydel u. K. Quehl) 126, 130.

