

***Journal für praktische
Chemie***

Tome 128/129/130

Volume 83

***Berlin* 1930-1931**

JOURNAL
FÜR
PRAKTISCHE
C H E M I E

GEGRÜNDET

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN

FORTGESETZT VON

HERMANN KOLBE UND E. VON MEYER

B A N D 236



1 9 3 0

LEIPZIG / VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH

CPm 127
JOURNAL
FÜR
PRAKTISCHE
C H E M I E

NEUE FOLGE

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

GESCHÄFTSFÜHRENDER HERAUSGEBER

PROF. DR. B. RASSOW
LEIPZIG

B A N D 1 2 8



1 9 8 0

LEIPZIG / VERLAG VON JOHANN AMBROSIOUS 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 128

(Neue Folge)

Erstes, zweites und drittes Heft

(Oktober 1930)

	Seite
R. Stollé: Über N-substituierte Oxindole und Isatine. Nach Versuchen von R. Bergdoll, M. Luther, A. Auerhahn und W. Wacker	1
Mitteilung aus dem Chem.-technolog. Institut der Universität Belgrad.	
W. Brunetti: Zur Darstellung von 4-Nitro-naphthalin-1-sulfochlorid	44
Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn.	
Paul Pfeiffer, Theodor Fleitmann und Rudolf Hansen: Die Stellung von Beryllium und Magnesium im periodischen System der Elemente . . .	47
Mitteilung aus dem Institut für organ. Chemie der Techn. Hochschule Dresden.	
Wilhelm Steinkopf: Über aromatische Sulfofluoride. Experimentell mitbearbeitet von Paul Jaeger. (II. Mitteilung)	68

Viertes und fünftes Heft

(November 1930)

Mitteilung aus dem Chemisch-technischen Laboratorium der Technischen Hochschule München.	
Hans Th. Bucherer und Raschden Russischwili: Über die Einwirkung des Anilins und seiner Derivate auf Benzaldehyd und Brenztraubensäure . .	89

	Seite
Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn.	
W. Dilthey und Ferd. Quint: Einfache Darstellungsweise des Tetraphenylcyclopentadienons. Die Reaktionsfähigkeit positiver H-Atome. (V. Mitteilung)	189
Mitteilungen aus dem Chemischen Laboratorium der Deutschen Universität in Prag.	
Hans Waldmann: Beitrag zur Kenntnis der 2,3-Naphthalin-dicarbonsäure	150
Sechstes, siebentes und achtes Heft	
(November 1930)	
Mitteilung aus dem Laboratorium für Farben- und Textilchemie der Techn. Hochschule Dresden.	
W. König und W. Scharnbeck: Beiträge zur Kenntnis der aromatischen Borverbindungen und der aus diesen gewinnbaren Arylquecksilbersalze	158
Mitteilung aus dem Organisch-chemischen Laboratorium der II. Moskauer Universität.	
L. N. Lewin und J. Tschulkoff: Über die Oxydation von Sulfiden mittels Benzoylhydroperoxyd. (IV. Mitteilung)	171
Mitteilungen aus der Chem. Abteilung des Deutschen Hygienischen Institutes zu Prag.	
Hanns John: Chinolinderivate, XIII. Abbau der 6-Methoxy-chinolin-4-carbonsäure	180
Hanns John: Chinolinderivate, XIV. Derivate der Chininsäure und Xanthochinsäure	190
Hanns John: Chinolinderivate, XV. 6-Oxy-4-amino-chinolin	201
Hanns John: Chinolinderivate, XVI. 6-substituierte 4-Halogenchinoline	211
Hanns John: Chinolinderivate, XVII. 6-Methoxy-4-hydrazino-chinolin, 6-Methoxy-4-mercapto-chinolin, 6-Methoxy-chinolin-4-sulfosäure	218
Hanns John: Chinolinderivate, XVIII. Zur Kenntnis des Chitenins	223
Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.	
Ernst Bergmann und Hans Anton Wolff: Zur Kenntnis „überzähliger“ Isomerer. IV. Mitteilung. Über die angeblichen Isomerien bei cyclischen Oxalsäureestern	229

Neuntes, zehntes, elftes und zwölftes Heft
(Dezember 1930)

	Seite
N. Melnikow: Über Einwirkung von Trichlormethylchlorcarbonat auf Phenole	288
Mitteilung aus dem Laboratorium für Organische Chemie der Universität Jassy.	
An. Obregia und C. V. Gheorghiu: Die Einwirkung der Senföle auf Oxime	289
Erw. Schwenk und Hans Waldmann: Über 5,6-5',6'-Dibenzo-N,N'-dihydro-1,2-1',2'-anthrachinonazin . .	320
Autorenregister	327
Sachregister	330
Formelregister	341





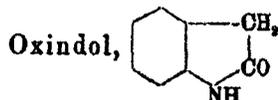
Über N-substituierte Oxindole und Isatine¹⁾

Von R. Stollé

[Nach Versuchen von R. Bergdoll²⁾, M. Luther³⁾, A. Auerhahn⁴⁾
und W. Wacker⁵⁾]

(Eingegangen am 8. Juli 1930)

Versuchstell



10 g sorgfältig bei 110° getrocknetes Chloracetanilid⁶⁾ wurde mit 10 g feingepulvertem Aluminiumchlorid gemischt und etwa eine Stunde bis zur Beendigung der Salzsäureentwicklung auf 220—225° erhitzt. Das bei vorsichtigem Zusatz von Eisstückchen zu dem abgekühlten Reaktionsgemisch sich abscheidende dunkelbraune Öl erstarrte nach mehrstündigem Stehen zu einem Krystallkuchen, der zerkleinert, mit Wasser und Salzsäure ausgewaschen und mit 300 ccm Wasser ausgekocht wurde. Das von geringen Mengen harziger Produkte getrennte Filtrat schied nach längerem Stehen feine glänzende Nadeln von Oxindol ab, die, nochmals aus Wasser unter Zusatz einiger Tropfen Salzsäure umkristallisiert, den Schmp. 127° und die Eigenschaften, wie im Schrifttum angegeben, zeigten. Ausbeute bis zu 7,2 g (85 %).

¹⁾ Vgl. dies. Journ. 105, 187 (1922).

²⁾ Inaug.-Diss. Heidelberg 1920. „Über die Darstellung von Oxindol und Oxindolabkömmlingen.“

³⁾ Inaug.-Diss. Heidelberg 1920. „Über die Einwirkung von Oxalylchlorid auf N-substituierte Aniline.“

⁴⁾ Inaug.-Diss. Heidelberg 1921. „Über stickstoffsubstituierte Isatine.“

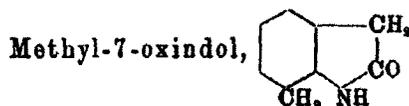
⁵⁾ Inaug.-Diss. Heidelberg 1921. „Über Abkömmlinge des Phenyl-oxindols und des Äthyloxindols.“

⁶⁾ Nach den Angaben von Holmberg, dies. Journ. 82, 441 (1910).
Journal f. prakt. Chemie [2] Bd. 128.

0,0790 g Subst.: 7,5 ccm N (15°, 744 mm).

C_9H_7ON (188) Ber. N 10,56 Gef. N 10,77.

Das nach den Angaben von W. Suida¹⁾ dargestellte Acetyloxindol zeigte, aus Wasser umkrystallisiert, den angegebenen Schmelzpunkt von 126°.

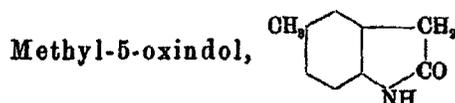


10 g gut getrocknetes Chloracet-o-toluidid²⁾ wurden in in-nigem Gemisch mit 10 g Aluminiumchlorid etwa 1½ Stunden auf 225–230° erhitzt, bis nur noch geringe Salzsäureentwicklung zu bemerken war. Das nach vorsichtigem Zusatz von Eis sich abscheidende, zunächst ölige und beim Erkalten erstarrende Produkt wurde aus Wasser unter Zusatz von Salzsäure, dann zweimal aus kochender Sodalösung und endlich aus Benzol umkrystallisiert. Farblose Nadelchen, die nicht ganz scharf bei 200° schmelzen.

0,2088 g Subst.: 17,2 ccm N (19°, 745 mm).

C_9H_7ON (147) Ber. N 9,52 Gef. N 9,88

Leicht in Alkohol, schwerer in Äther, Benzol und heißem Wasser löslich.



Ein Gemisch von 10 g völlig trockenem Chloracet-p-toluidid³⁾ und 10 g Aluminiumchlorid wurde etwa 2 Stunden auf 230° bis zur Beendigung der Salzsäureentwicklung erhitzt. Das nach Zusatz von Eis sich abscheidende braune Öl ging beim Kochen mit 150 ccm Wasser größtenteils in Lösung. Die sich nach längerem Stehen ausscheidenden Nadelchen zeigten, nochmals aus Wasser unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert, den Schmp. 168° und die im Schrifttum⁴⁾ angegebenen Eigenschaften.

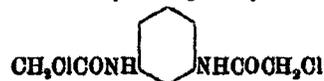
¹⁾ Ber. 12, 1327 (1879).

²⁾ Dies. Journ. [2] 38, 219 (1888); Ann. Chem. 279, 62 (1894).

³⁾ Bull. Soc. chim. France 19, 400 (1898); Ber. 23, 3287 (1890).

⁴⁾ Ber. 31, 393 (1898).

Bis-chloracetyl-m-phenylendiamin,



Die ätherische Lösung von 10 g m-Phenylendiamin wurde mit der Lösung von 15 g Chloressigsäureanhydrid¹⁾ in 100 ccm trockenem Äther versetzt. Der nach einiger Zeit gebildete Niederschlag wurde abgesaugt und aus Alkohol umkristallisiert. Blättchen vom Schmp. 212°.

0,2080 g Subst.: 20,4 ccm N (18°, 760 mm).

$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2\text{Cl}_2$ (260) Ber. N 10,76 Gef. N 10,77

Kaum in kaltem Wasser und Äther, leicht in heißem Alkohol und Benzol löslich. Die alkoholische Lösung gibt mit alkoholischer Silbernitratlösung auch beim Kochen keine Fällung.

Es gelang, auch bei Anwendung von Aluminiumchlorid und höherer Temperatur, nicht, Kondensation unter Bildung von Oxindolringen zu erzielen; ebensowenig bei den Chloracetyl-naphthylaminen²⁾, bei Bromacetyl- β -naphthylaminen sowie bei Chloracetyl- α -amino-anthrachinon.

Bromacetyl- β -naphthylamin, $\text{BrCH}_2\text{CO.NH}(\text{C}_{10}\text{H}_7\beta)$

wurde durch Einwirkung von Bromacetylbromid auf β -Naphthylamin in ätherischer Lösung erhalten. Aus Alkohol sternförmig angeordnete Nadelchen vom Schmp. 134°.

0,2469 g Subst.: 11,3 ccm N (18°, 755 mm).

$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{ONBr}$ (264) Ber. N 5,30 Gef. N 5,36

Unlöslich in Wasser, schwer in Äther, leicht in Alkohol, Benzol und Eisessig löslich.

Chloracetyl- α -Aminoanthrachinon³⁾

wurde durch Einwirkung von Chloracetylchlorid auf eine benzolische Lösung von α -Aminoanthrachinon in der Hitze ge-

¹⁾ Ber. 27, 2949 (1894).

²⁾ Bull. Soc. chim. France 20, 20 (1898); Am. Chem. Journ. 25, 488 (1903).

³⁾ Chem. Zentralbl. 1909, II, 1286. D.R.P. 218960 enthält nur die Angabe: grünlich gelbe Nadeln; Lösung in Pyridin und konz. Schwefelsäure gelb.

wonnen. Glänzende, grünlich gelbe Nadelchen vom Schmelzpunkt 218°.

0,3392 g Subst.: 12,8 ccm N (21°, 751 mm).

$C_{18}H_{10}O_2NCl$ (399) Ber. N 4,63 Gef. N 4,52

Schwer in Äther, Alkohol und Benzol mit gelber Farbe löslich. Beim Kochen in Pyridinlösung tritt keine Veränderung ein; heiße Natronlauge bildet Aminoanthrachinon zurück.

Oxindolringschluß zu erzielen, gelang nicht.

Ebensowenig glückte die Kondensation von Trichloracetyl- α -aminoanthrachinon zu Anthrachinonyl-1-dichlor-3,3-oxindol. Ersteres wurde durch Einwirkung von Trichloracetylchlorid auf α -Aminoanthrachinon gewonnen und stellt, aus Benzol umkrystallisiert, gelbe Nadelchen vom Schmp. 234° dar.

0,3123 g Subst.: 11,2 ccm N (19°, 748 mm). — 0,3192 g Subst.: 11,0 ccm N (21°, 748 mm).

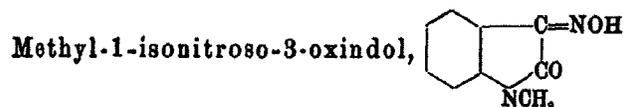
$C_{18}H_8O_2NCl_2$ (368) Ber. N 3,81 Gef. N 4,05, 3,86

Schwer in Äther und Schwefelkohlenstoff, mäßig in heißem Benzol löslich.

Methyl-1-oxindol

wurde durch Erhitzen eines Gemisches von Chloracetylmethylanilid mit Aluminiumchlorid auf etwa 180° gewonnen.¹⁾

Die aus Ligroin gewonnenen Nadelchen zeigten den von Colman²⁾ angegebenen Schmelzpunkt von 88°. Ziemlich leicht in heißem Wasser, leicht in Äther, Alkohol, Benzol und heißem Ligroin löslich. Reduziert ammoniakalische Silbernitratlösung nach und nach in der Kälte, sofort beim Erhitzen.

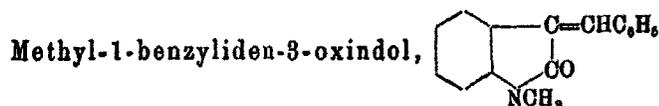


entsteht bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Methyl-

¹⁾ Während Äthyl-1-oxindol und Phenyl-1-oxindol aus Chloracetyl-äthylanilid, und Chloracetyl-diphenylamid, wie früher beschrieben, erhalten wurden, gelang es nicht, bei der Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Chloracetyl-benzyl-phenylamid Benzyl-1-oxindol zu gewinnen. Es entstand unter Abspaltung der Benzylgruppe Oxindol.

²⁾ Ann. Chem. 248, 120 (1888); Ber. 27, 3257 (1894).

1-oxindol¹⁾, in quantitativer Ausbeute aus letzterem bei Einwirkung von Amylnitrit und Natriumäthylat. Aus heißem Wasser feine gelbe Nadelchen vom Schmp. 189°. Schwer in heißem Wasser, leicht in der Hitze in Alkohol, Benzol und Eisessig, nicht in verdünnter Natronlauge löslich.

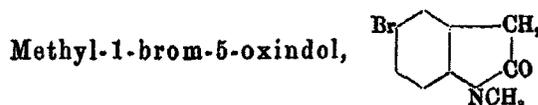


wurde durch Erwärmen von Methyl-1-oxindol mit Benzaldehyd in alkoholischer Lösung unter Zusatz von zwei Tropfen Piperidin gewonnen.²⁾ Aus niedrig siedendem Petroläther farblose Kryställchen vom Schmp. 71°.

0,8429 g Subst.: 17,2 ccm N (14°, 748 mm)

$C_{16}H_{15}ON$ (285) Ber. N 5,95 Gef. N 5,78

Leicht in Äther, Alkohol und Benzol, etwas schwerer in Petroläther löslich.



aus Methyl-1-oxindol in wäßrig-alkoholischer Lösung mit etwas weniger als der berechneten Menge einer wäßrigen Lösung von Brom in Bromkali.

Aus Alkohol derbe Nadeln vom Schmp. 183°.

0,8805 g Subst.: 21,0 ccm N (20°, 754 mm). — 0,2183 g Subst.: 0,1763 g AgBr.

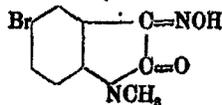
C_9H_8ONBr (226) Ber. N 6,18 Br 35,80
Gef. „ 6,18 „ 35,19

Schwer in Wasser, leicht in heißem Alkohol und Ligroin löslich.

¹⁾ Colman, Ann. Chem. 248, 121 (1888), gibt nur kurz an, daß der gelbe, amorphe Niederschlag die Eigenschaften des Methylpseudoisatinoxims zeigt und für dieses, daß die Verbindung bei 170° erweicht und erst vollständig zwischen 180 und 183° schmilzt.

²⁾ Vgl. Benzaloxindol, Chem. Zentralbl. 1909, II, 882.

Methyl-1-isonitroso-3-brom-5-oxindol,
(Oxim des Methyl-1-brom-5-isatins)



Die Natriumverbindung wurde bei Einwirkung von Amylnitrit auf Methyl-1-brom-5-oxindol in Gegenwart von Natriumäthylat beim Erwärmen in alkoholischer Lösung gewonnen, abgesaugt und mit verdünnter Salzsäure zerlegt. Aus Eisessig gelbe Nadelchen, die unscharf bei 225° schmelzen.¹⁾

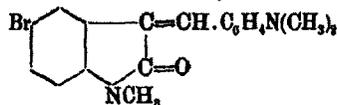
0,1781 g Subst.: 17,8 ccm N (15°, 768 mm).

$C_9H_7O_2N_2Br$ (355) Ber. N 10,98 Gef. N 11,11

Wenig in heißem Wasser und in Natronlauge, leicht in Äther, Alkohol, heißem Eisessig, Benzol, Toluol und Ligroin löslich. Die alkoholische Lösung gibt, mit alkoholischer Silbernitratlösung versetzt, einen gelben Niederschlag.

Die Isonitrosoverbindung liefert bei der Spaltung mit starker wäßrig-alkoholischer Salzsäure im Bombenrohr bei 160 bis 170° Methyl-1-brom-5-isatin vom Schmp. 170° neben, wohl unter der reduzierenden Wirkung des abgespaltenen Hydroxylamins (beim Öffnen der Bombe wurde deutlich Druck festgestellt) entstandenen Nadelchen. Diese schmelzen, aus Eisessig umkrystallisiert, bei 266° und stellen wohl einen Indigotinabkömmling dar.

Methyl-1-p-dimethylamidobenzyliden-3-brom-5-oxindol,



aus Methyl-1-brom-5-oxindol mit p-Dimethylamidobenzaldehyd in absolutem Alkohol in der Hitze unter Zusatz von einigen Tropfen Piperidin. Rote, büschelförmig angeordnete Krystalle, die bei 212° schmelzen.

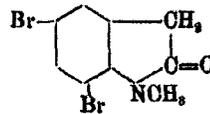
¹⁾ Moritz Kohn u. Alfons Ostersetzer [Chem. Zentralbl. 1914, I, 675] geben für das aus dem Bariumsalz der Methyl-1-brom-5-isatinsäure mit Hydroxylaminchlorhydrat dargestellte Produkt den Schmelzpunkt als unscharf zu 228° an.

0,8844 g Subst.: 27,2 ccm N (22°, 753 mm).

$C_{10}H_{17}ON_2Br$ (357) Ber. N 7,87 Gef. N 7,92

Wenig in Äther, ziemlich leicht in heißem Alkohol, Benzol und Eisessig löslich.

Methyl-1-dibrom-5,7-oxindol,



wurde durch Zusatz einer wäßrigen Brom-Bromkalilösung zu der heißen wäßrigen Lösung von Methyl-1-oxindol bis zur bleibenden Gelbfärbung gewonnen. Aus Benzol feine farblose Nadelchen vom Schmp. 200°.¹⁾

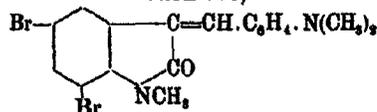
0,8958 g Subst.: 16,4 ccm N (20°, 754 mm).

$C_9H_7ONBr_2$ (305) Ber. N 4,62 Gef. N 4,44

Nicht in Wasser, schwer in Alkohol, leicht in Benzol und Ligroin löslich.

Methyl-1-dibrom-5,7-oxindol liegt wohl in der bei etwa 190° schmelzenden Verbindung vor, die O. Hinsberg und E. Rosenzweig²⁾ bei der Einwirkung von Bromwasser auf N-Methyl-oxindol erhalten, aber nicht näher untersucht haben.

Methyl-1-dimethylamido-benzyliden-3-dibrom-5,7-oxindol,



aus Methyl-1-dibrom-5,7-oxindol und p-Dimethylamino-benz-

¹⁾ Das gleiche Produkt durch Einwirkung von Natrium auf Bromacetyltribrom-2,4,6-methylanilin zu erhalten, gelang nicht. Letzteres wurde durch Einwirkung von Bromacetyltribromid auf Methyl-tribrom-2,4,6-anilin gewonnen. Schmp. 75°.

0,8824 g Subst.: 10,2 ccm N (15°, 758 mm).

$C_9H_7ONBr_4$ (465) Ber. N 3,01 Gef. N 3,12

Die Einwirkung von Kupferbronze auf Bromacetyltribrom-2,4,6-methylanilid bei höherer Temperatur scheint Methyl-1-dibrom-5,7-oxindol in ganz kleinen Mengen zu liefern.

²⁾ Ber. 27, 3257 (1894).

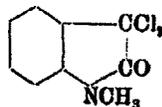
aldehyd beim Erwärmen in alkoholischer Lösung mit etwas Piperidin. Aus Alkohol dunkelrote Krystalle vom Schmelzpunkt 208°.

0,3202 g Subst.: 17,8 ccm N (22°, 753 mm).

$C_{12}H_{16}ON_2Br$, (434) Ber. N 6,42 Gef. N 6,23

Nicht in Wasser, mäßig in Äther und Alkohol, leicht in heißem Benzol löslich.

Methyl-1-dichlor-3,3-oxindol,

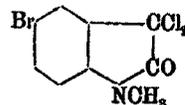


wurde einmal durch Einwirkung von unterchlorigsaurem Calcium auf Methyl-1-oxindol und dann durch Kondensation von Trichloracetyl-methylanilid¹⁾ in Schwefelkohlenstoff mittels fein gepulvertem Aluminiumchlorid in der Kälte gewonnen.

Aus Benzol Nadeln vom Schmp. 149°. Colmann²⁾ gibt den Schmelzpunkt etwas niedriger an.

Nicht in Wasser, leicht in heißem Alkohol und Benzol löslich. Geht beim Kochen mit Natronlauge nach und nach mit gelber Farbe als methyl-1-isatinsaures Natron in Lösung.

Methyl-1-dichlor-3,3-brom-5-oxindol,



wurde durch Einwirkung einer wäßrigen Lösung von unterchlorigsaurem Calcium auf eine alkoholische Lösung von Methyl-1-brom-5-oxindol gewonnen. Aus Benzol Prismen vom Schmp. 155°.³⁾ Nicht in Wasser, leicht in Alkohol und Benzol löslich.

0,3645 g Subst.: 15,1 ccm N (14°, 751 mm).

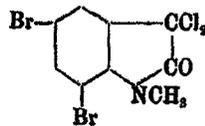
$C_{12}H_9ONCl_2Br$ (295) Ber. N 5,28 Gef. N 4,96

¹⁾ Ber. 40, 1734 (1908).

²⁾ Ann. Chem. 248, 116 (1888).

³⁾ M. Kohn u. A. Ostersetzer [Chem. Zentralbl. 1916, I, 1248] geben für die durch Erhitzen von Methyl-1-brom-5-isatin mit Phosphor-pentachlorid erhaltene, als Dichlormethyl-5-bromoxindol angesprochene graue pulverige Krystallmasse den Schmp. 126° an.

Methyl-1-dichlor-3,8-dibrom-5,7-oxindol,



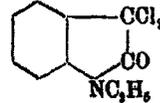
wurde durch Einwirkung einer wäßrigen Lösung von unterchlorigsaurem Calcium auf eine alkoholische Lösung von Methyl-1-dibrom-5,7-oxindol gewonnen. Aus Alkohol glänzende Nadelchen vom Schmp. 182°.

0,8852 g Subst.: 11,2 ccm N (11°, 736 mm).

$C_9H_6ONCl_2Br_2$ (378) Ber. N 3,70 Gef. N 3,59

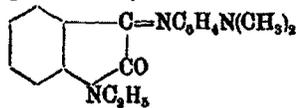
Schwer, auch in der Hitze, in Äther und Alkohol, etwas leichter in heißem Benzol löslich.

Äthyl-1-dichlor-3,3-oxindol,



Das bei Einwirkung von Trichloracetylchlorid auf Äthylanilin als Öl erhaltene Trichloracetyläthylanilid lieferte bei Behandlung mit Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff in der Kälte ein rotes Öl, das zwar nicht wie das von Michaelis¹⁾ erhaltene Äthyl-1-dichlor-3,3-oxindol zum Erstarren gebracht werden konnte, aber durch Überführung in Äthyl-1-isatin vom Schmp. 95° beim Behandeln mit Natronlauge und Ausfällen mit Salzsäure einwandfrei als Äthyl-1-dichlor-3,3-oxindol gekennzeichnet wurde. Letzteres wurde andererseits rein durch Einwirkung von Chlorkalklösung auf Äthyl-1-oxindol in Alkohol bei mäßiger Kühlung erhalten und stellte, aus wenig Alkohol umkrystallisiert, schwach gelblich gefärbte, derbe Krystalle vom Schmp. 57° dar, die auch in den Eigenschaften mit den Angaben des Schrifttums²⁾ übereinstimmen.

Äthyl-1-p-dimethylamidoanil-3-isatin,



wurde durch Einwirkung von Nitrosodimethylanilin auf Äthyl-

¹⁾ Ber. 30, 2812 (1897).

²⁾ Colman, a. a. O.

1-oxindol in Gegenwart von Natriumalkoholat in kalter alkoholischer Lösung unter Röhren gewonnen. Aus Alkohol dunkelbraungraue Nadelchen mit grünlich metallischen Schimmer, die bei 170° schmelzen.

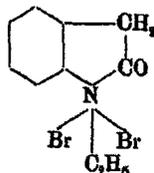
3,812 mg Subst.: 0,4812 ccm (18°, 746 mm).

$C_{15}H_{15}ON_2$ (298) Ber. N 14,84 Gef. N 14,50

Mäßig in Äther, leicht in heißem, weniger in kaltem Alkohol löslich.

Bei der Spaltung mit heißer, alkoholischer Salzsäure entsteht quantitativ Äthyl-1-isatin.

Einwirkung von Brom auf Äthyl-1-oxindol,



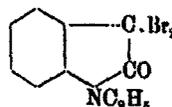
1. Anlagerung von Brom

Die beim Eintropfen von 16 g (100 MM.) Brom, gelöst in 200 ccm Tetrachlorkohlenstoff, in eine eisgekühlte Lösung von 16,1 g (100 MM.) Äthyl-1-oxindol in 100 ccm Tetrachlorkohlenstoff gebildete gelbe Ausscheidung stellt ein unbeständiges Anlagerungsprodukt von einem Molekül Brom an Äthyl-1-oxindol dar. Der Schmelzpunkt des Rohproduktes von 94° sinkt schon beim Waschen mit trockenem Äther auf 74°.

0,1706 g Subst.: 0,1928 g AgBr.

$C_{16}H_{17}NOBr_2$ (321) Ber. Br 48,69 Gef. Br 47,98

2. Äthyl-1-dibrom-3,3-oxindol,



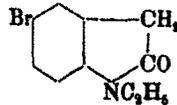
Eine warme Lösung von 16 g (100 MM.) Äthyl-1-oxindol in 200 ccm Tetrachlorkohlenstoff wurde mit 32 g (200 MM.) Brom in 800 ccm Tetrachlorkohlenstoff versetzt, wobei sich zunächst das eben beschriebene Anlagerungsprodukt in Form einer gelben Ausscheidung bildete. Diese ging beim Kochen unter heftiger Bromwasserstoffentwicklung in Lösung. Der beim Ein-

dunsten verbleibende Rückstand stellte, aus Ligroin umkrystallisiert, derbe hellgelbe Krystalle vom Schmp. 95° dar, die die im Schrifttum¹⁾ angegebenen Eigenschaften zeigten.

7,710 mg Subst.: 0,298 ccm N (28°, 751 mm). — 0,1942 g Subst.: 0,2278 g AgBr.

$C_{10}H_9ONBr_2$ (319)	Ber. N 4,89	Br 50,14
	Gef. „ 4,88	„ 49,92

Äthyl-1-brom-5-oxindol,



wurde durch Schütteln eine Lösung von 16 g (100 MM.) Äthyl-1-oxindol in 200 ccm Tetrachlorkohlenstoff mit 18 g (100 MM.) Brom und 400 ccm Wasser bis zum Verschwinden der Bromfarbe gewonnen. Der beim Eindunsten der getrockneten Tetrachlorkohlenstoffschicht verbleibende Rückstand stellte, aus Ligroin umkrystallisiert, weiße, derbe Krystalle vom Schmelzpunkt 108° dar. Ausbeute: 18 g (75 MM.).

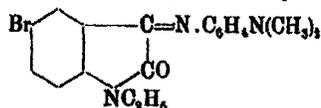
12,862 mg Subst.: 0,645 ccm N (21°, 750 mm). — 0,1750 g Subst.: 0,1869 g AgBr. — 0,1884 g Subst.: 0,1482 g AgBr.

$C_{10}H_{10}ONBr$ (240)	Ber. N 5,88	Br 33,33
	Gef. „ 5,78	„ 33,29, 33,48.

Wenig in heißem Wasser, leicht in den meisten organischen Lösungsmitteln, schwer in kaltem Ligroin löslich. Beim Umkrystallisieren aus Benzol werden durchsichtige rhombische Tafeln erhalten, die zunächst bei 96° schmelzen, an der Luft verwittern und dann den Schmp. 108° zeigen, also wohl Krystallbenzol enthalten.

Die Konstitution wurde durch Überführung in Äthyl-1-brom-5-isatin und Diäthyl-1,1'-dibrom-5,5'-isoindigotin, wie später beschrieben, sichergestellt.

Äthyl-1-brom-5-isatin-p-dimethylamidoanil-3,



wurde durch kurzes Erwärmen einer alkoholischen Lösung

¹⁾ Ber. 30, 2813 (1897).

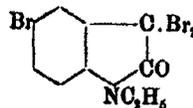
äquimolekularer Mengen Nitrosodimethylanilin und Äthyl-1-brom-5-oxindol in Gegenwart von Natriumäthylat erhalten. Aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert dunkelrote Nadelchen vom Schmp. 174°.

7,932 mg Subst.: 0,778 ccm N (15°, 754 mm). — 0,1868 g Subst.: 0,0932 g AgBr.

$C_{18}H_{18}ON_3Br$ (872)	Ber. N 11,30	Br 21,48
	Gef. „ 11,53	„ 21,24

Mäßig in Äther, leicht in Alkohol löslich.

Äthyl-1-tribrom-3,3,5-oxindol,

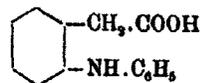


Eine Lösung von 16 g (100 MM.) Äthyl-1-oxindol und 48 g (300 MM.) Brom in 1000 ccm Tetrachlorkohlenstoff wurde etwa 14 Tage bei Zimmertemperatur sich selbst überlassen, wobei der zunächst gebildete Niederschlag unter Bromwasserstoffentwicklung in Lösung ging. Die beim Einengen gewonnene Ausscheidung stellte, aus Ligroin umkrystallisiert, schwach gelbe, derbe Krystalle vom Schmp. 144° dar. Ausbeute: 36 g (90 MM.).

12,854 mg Subst.: 0,392 ccm N (20°, 750 mm). — 0,1626 g Subst.: 0,2307 g AgBr.

$C_{10}H_8ONBr_3$ (398)	Ber. N 3,50	Br 60,30
	Gef. „ 3,51	„ 60,38

o-Anilidophenyllessigsäure,



Die alkoholische Lösung von 10,4 g (50 MM.) Phenyl-1-oxindol¹⁾ wurde mit 100 ccm n-Natronlauge etwa 2 Stunden im offenen Kolben gekocht. Die klare, wäßrige, gut gekühlte Lösung wurde tropfenweise mit verdünnter Salzsäure versetzt. Der so gewonnene gelbe, flockige Niederschlag schmolz bei 109°. Ausbeute: 10,2 g (45 MM.).

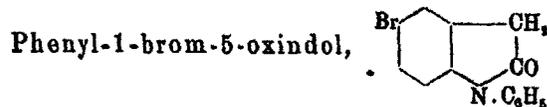
¹⁾ Ber. 47, 2120 (1914).

Da jede Erwärmung wieder Ringschluß unter Rückbildung von Phenyl-1-oxindol bewirkt, wurde das Rohprodukt in kaltem Äther gelöst. Die nach Abdunsten etwa der Hälfte des Äthers im Vakuum gewonnenen weißen Stäbchen schmolzen bei 114°. Der Schmelzpunkt einer Mischprobe mit Phenyl-1-oxidol liegt erheblich niedriger. Beim Aufbewahren sinkt der Schmelzpunkt, indem anscheinend schon kleine Mengen Phenyl-1-oxindol zurückgebildet werden.

4,880 mg Subst.: 0,2684 ccm N (18°, 759 mm).

$C_{14}H_{10}O_2N$ (227): Ber. N 6,16 Gef. N 6,30

Nicht in Wasser, leicht in Äther und Alkohol, weniger in Ligroin löslich. Soda- oder Pottaschelösungen lösen die aus alkoholischer Lösung mit Wasser ausgefallte Säure zunächst klar; bei etwas größerer Konzentration fallen Nadelchen von o-anilidophenyllessigsäurem Natrium bzw. feine Stäbchen des Kaliumsalzes aus, die aber schon beim Erwärmen mit Wasser Phenyl-1-oxindol liefern.



Die Lösung von 21 g (100 MM.) Phenyl-1-oxindol in 400 ccm Tetrachlorkohlenstoff wurde mit Bromwasser (16 g = 100 MM. Brom in 500 ccm Wasser) etwa 15 Minuten kräftig durchgeschüttelt, wobei sich in der Tetrachlorkohlenstoffschicht weiße Blättchen abschieden. Diese stellen, aus Eisessig umkrystallisiert, farblose Nadelchen vom Schmp. 162° dar. Ausbeute: 12 g (40 MM.).¹⁾

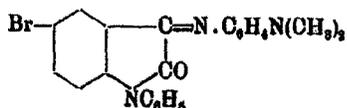
10,516 mg Subst.: 0,4558 ccm N (22°, 750 mm). — 0,2026 g Subst.: 0,1320 g AgBr.

$C_{14}H_{10}ONBr$ (288) Ber. N 4,87 Br 27,70
Gef. „ 4,94 „ 27,72

Sehr schwer in Äther und Tetrachlorkohlenstoff, leicht in der Hitze in Eisessig, weniger in Alkohol löslich. Unzersetzt destillierbar. Geht beim Kochen mit Natronlauge, wohl unter Aufspaltung in Lösung.

¹⁾ Daneben entsteht Phenyl-1-dibrom-3,5-oxindol.

Phenyl-1-brom-5-isatin-p-dimethylamidoanil-3,



aus Phenyl-1-brom-5-oxindol und Nitroso-dimethlanilin mit Natriumäthylat in alkoholischer Lösung bei kurzem Erwärmen. Dunkelrote Nadelchen mit grünlich metallischem Schimmer, die bei 180° schmelzen.

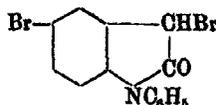
10,752 mg Subst.: 0,934 ccm N (21°, 751 mm). — 0,1674 g Subst.: 0,0754 g AgBr.

$C_{22}H_{18}ON_3Br$ (420)	Ber. N 10,01	Br 19,08
	Gef. „ 9,96	„ 19,17

Wenig in Äther mit blutroter, leicht in der Kälte in Benzol, in der Hitze in Alkohol mit blauvioletter Farbe löslich.

Bei der Spaltung mit warmer konz. Salzsäure wird Phenyl-1-brom-5-isatin gewonnen.

Phenyl-1-dibrom-3,5-oxindol,



entstand neben Brom-5-phenyl-1-oxindol bei der Einwirkung von Brom und Wasser auf eine Tetrachlorkohlenstofflösung von Phenyl-1-oxindol und in etwas größerer Ausbeute, wenn wenig Wasser zur Anwendung kam. Die von dem ausgeschiedenen Phenyl-1-brom-5-oxindol getrennte Tetrachlorkohlenstoffschicht schied bei längerem Stehen gelbe Krystalle ab, welche, aus Ligroin umkrystallisiert, schwach gelb gefärbte Nadelchen darstellen und dann bei 162° unter Gasentwicklung und Rotfärbung schmelzen.

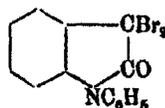
7,926 mg Subst.: 0,2744 ccm N (22°, 757 mm). — 0,1522 g Subst.: 0,1562 g AgBr.

$C_{14}H_8ONBr_2$ (367)	Ber. N 3,82	Br 43,58
	Gef. „ 4,04	„ 43,67.

Wenig in Äther, leicht in der Wärme in Alkohol, Ligroin und Tetrachlorkohlenstoff löslich. Bei schnellem Erhitzen einer Probe entstand unter reichlicher Entwicklung von Bromwasser-

stoff Diphenyl-1,1'-dibrom-5,5'-isoindigotin. Aus Eisessig dunkelrote Nadelchen.

Phenyl-1-dibrom-3,3-oxindol,



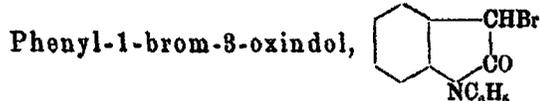
Wurden 8 g (50 MM.) Brom in 200 ccm Tetrachlorkohlenstoff zu einer eisgekühlten Lösung von 10,5 g (50 MM.) Phenyl-1-oxindol in 450 ccm Tetrachlorkohlenstoff unter Rühren bei sorgfältigem Ausschluß von Feuchtigkeit getropft, so schied sich ein gelbes Bromanlagerungsprodukt (15 g = 40 MM.) ab, das unter starker Gasentwicklung unscharf bei 90° schmilzt und sich schon beim Stehen an der Luft, besonders aber beim Kochen in Lösungsmitteln unter lebhafter Abspaltung von Bromwasserstoff zersetzt. Bei längerem Stehen des Bromanlagerungsproduktes in der Mutterlauge wurde neben Phenyl-1-brom-5-oxindol und Phenyl-1-tribrom-3,3,5-oxindol Phenyl-1-dibrom-3,5-oxindol als Hauptprodukt erhalten.

Zur Gewinnung von Phenyl-1-dibrom-3,3-oxindol wurde eine heiße Lösung von 32 g (200 MM.) Brom in 800 ccm Tetrachlorkohlenstoff zu einer siedendheißen Lösung von 21 g (100 MM.) Phenyl-1-oxindol in 200 ccm Tetrachlorkohlenstoff unter Rühren getropft, wobei sofort starke Bromwasserstoffentwicklung eintrat. Der beim Eindunsten der Lösung im Vakuum verbleibende Rückstand krystallisierte aus Ligroin in gelben Krystallen vom Schmp. 131°.

8,742 mg Subst.: 0,285 ccm N (22°, 757 mm). — 0,1994 g Subst.: 0,2089 g AgBr.

$C_{14}H_9ONBr_2$ (367)	Ber. N 3,82	Br 43,61
	Gef. „ 3,75	„ 43,52

Nicht in Wasser, mäßig in Äther und Alkohol löslich. Die alkoholische Lösung trübt sich mit alkoholischer Silbernitratlösung schon in der Kälte, worauf bald ein flockiger Niederschlag entsteht. Phenyl-1-dibrom-3,3-oxindol geht beim Erwärmen mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge als phenylisatinsaures Natron in Lösung, wobei bei einem stärkeren Überschuß der ersteren auch Acridincarbonsäure entsteht.



11 g (30 MM.) Phenyl-1-dibrom-3,3-oxindol wurden mit 6,3 g (30 MM.) Phenyl-1-oxindol in 100 ccm Tetrachlorkohlenstoff etwa 10 Stunden am Rückflußkühler gekocht, wobei Rotfärbung und geringe Bromwasserstoffabspaltung eintrat. Die beim Einengen der Lösung gewonnene Krystallabscheidung (30 MM.) lieferte, aus Ligroin umkrystallisiert, schwach gelb gefärbte Blättchen vom Schmp. 98°.

8,846 mg Subst.: 0,398 ccm N (22°, 751 mm). — 0,1964 g Subst.: 0,1272 g AgBr.

$C_{14}H_{10}ONBr$ (288)	Ber. N 4,98	Br 27,70
	Gef. „ 5,14	„ 27,56

Löslich in Äther, Alkohol, in der Hitze in Ligroin und Tetrachlorkohlenstoff, leicht in Eisessig.

Phenyl-1-brom-3-oxindol liefert beim Erhitzen auf etwa 280° bis zur Beendigung der Bromwasserstoffentwicklung Diphenyl-1,1'-isoindigotin. Beim Erhitzen auf nur 200° konnte ein Körper vom Schmp. 225° herausgearbeitet werden, der vielleicht Diphenyl-1,1'-dihydro-3,3'-brom-3-isoindigotin darstellt.

Dichloracetyl-diphenylamid, $CHCl_2.CO.N(C_6H_5)_2$

aus Diphenylamin und Dichloracetylchlorid in benzolischer Lösung. Aus Äther unter Anwendung einer Kältemischung umkrystallisiert. Nadelchen vom Schmp. 79°.

0,8001 g Subst.: 13,2 ccm N (12°, 756 mm).

$C_{14}H_{11}ONCl_2$ (279)	Ber. N 5,00	Gef. N 5,28
----------------------------	-------------	-------------

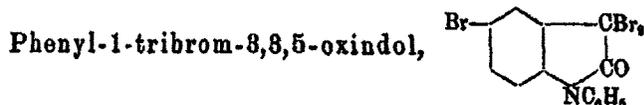
Spielend in Äther und Benzol löslich.

Versuche zur Überführung in Phenyl-1-chlor-3-oxindol führten nicht zum Ziel. Ebenso wenig gelang es, aus dem Dichloracetyl-methylanilid das entsprechende Methyl-1-chlor-3-oxindol zu erhalten.

Dichloracetyl-methylanilid

wurde durch Einwirkung von Dichloracetylchlorid auf Methylanilin gewonnen und stellt, aus Äther umkrystallisiert, Nadelchen vom Schmp. 69° dar.

0,2615 g Subst.: 14,4 ccm N (14,5°, 742 mm).
 $C_9H_7ONCl_2$ (217) Ber. N 6,44 Gef. N 6,59
 Leicht in Äther und Benzol löslich.



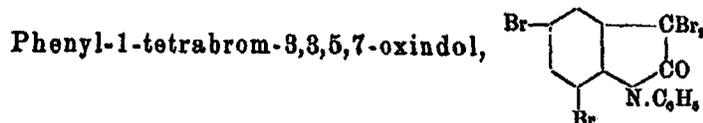
Eine Lösung von 18,8 g (50 MM.) Phenyl-1-dibrom-3,3-oxindol und 8 g (50 MM.) Brom in 100 ccm Tetrachlorkohlenstoff wurde unter Zusatz von 1 g Eisenspänen etwa 4 Stunden bis zur Beendigung der Bromwasserstoffentwicklung am Rückflußkühler gekocht.

Der beim Eindunsten des Filtrats verbleibende Rückstand (21,7 g = etwa 50 MM.) lieferte, aus Eisessig umkrystallisiert, weiße Blättchen vom Schmp. 168°.

8,968 mg Subst.: 0,252 ccm N (22°, 755 mm). — 0,1964 g Subst.: 0,2476 g AgBr.

$C_{11}H_7ONBr_3$ (446)	Ber. N 3,14	Br 53,80
	Gef. „ 3,23	„ 53,65

Mäßig löslich in Äther, Alkohol und Ligroin, leicht in der Hitze in Eisessig und Tetrachlorkohlenstoff.



Die Lösung von 10,5 g (50 MM.) Phenyl-1-oxindol in 100 ccm Tetrachlorkohlenstoff wurde unter Zusatz von 2 g Eisenspänen mit einer heißen Lösung von 32 g (200 MM.) Brom in 400 ccm Tetrachlorkohlenstoff versetzt und etwa 20 Stunden am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Die aus dem heißem Filtrat beim Erkalten und weiter beim Einengen sich abscheidenden hellbraunen Krystalle zeigen, aus Eisessig umkrystallisiert, den Schmp. 172°. Ausbeute an reinem Produkt: 10 g (20 MM.).

0,1882 g Subst.: 0,2634 g AgBr. — 0,2767 g Subst.: 0,3987 g AgBr.
 $C_{14}H_7ONBr_4$ (525) Ber. Br 60,96 Gef. Br 61,16, 61,82

Nicht in Wasser, mäßig in Äther, ziemlich schwer in Alkohol löslich.

Phenyl-1-tetrabrom-3,3,5,7-oxindol liefert beim Erwärmen der alkoholischen Lösung mit Natronlauge auf dem Wasserbade eine gelbe Lösung, die nach Abdunsten des Alkohols beim Ansäuern einen rotgelben Niederschlag liefert. Dieser stellt, aus Eisessig umkrystallisiert, ein rotes Krystallpulver vom Schmp. 215° dar, das als Phenyl-1-dibrom-5,7-isatin anzusprechen ist.

Trichloracetyl-diphenylamid, $\text{CCl}_3 \cdot \text{CON}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$

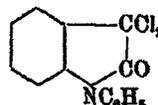
34 g (200 MM.) Diphenylamin wurden geschmolzen, mit 18 g (100 MM.) Trichloracetylchlorid versetzt und etwa 6 Stdn. auf dem Wasserbade erwärmt. Das durch wiederholtes Ausziehen mit heißem Benzol von Diphenylaminchlorhydrat getrennte Reaktionsprodukt wurde nach dem Einengen der Auszüge und Krystallisation aus Benzol in Form von bei 86° schmelzenden Nadeln gewonnen. Ausbeute: 25 g (80 MM.).

0,3223 g Subst.: 12,8 ccm N (15°, 754 mm).

$\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{ONCl}_3$ (813) Ber. N 4,45 Gef. N 4,59

Sehr leicht in Äther, Alkohol und in der Hitze in Benzol, Eisessig und Petroläther löslich.

Phenyl-1-dichlor-3,3-oxindol,



1. Aus Trichloracetyldiphenylamid in Schwefelkohlenstoff bei Einwirkung von Aluminiumchlorid in der Kälte. Nach mehrtägigem Stehen aus Alkohol rosettenförmig angeordnete Krystalle vom Schmp. 117°; eine Mischprobe mit dem von R. Stollé durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Phenylisatin erhaltenen Produkt¹⁾ zeigte keine Schmelzpunktniedrigung.

0,2588 g Subst.: 11,8 ccm N (8°, 758 mm).

$\text{C}_{14}\text{H}_8\text{ONCl}_2$ (277) Ber. N 5,04 Gef. N 5,39

Mäßig in der Hitze in Äther und Alkohol, leicht in heißem Benzol löslich.

Phenyl-1-dichlor-3,3-oxindol liefert beim Erwärmen mit alkoholischer Natronlauge Phenyl-1-isatinsaures Natron und

¹⁾ Ber. 46, 8915 (1918); der dort angegebene Schmelzpunkt von 100° beruht auf einem Druckfehler.

bei der Reduktion mit Zinkfeile und etwas Salzsäure in alkoholischer Lösung beim Erwärmen Phenyl-1-oxindol.

2. Aus Phenyl-1-oxindol bei der Einwirkung von unterchlorigsaurem Calcium.

N-Methyl-oxanilsäure-chlorid, $C_6H_5.N(CH_3).COCl$, wurde durch Einwirkung von überschüssigem Oxalylchlorid auf Methylanilin in ätherischer Lösung, wobei zunächst gut gekühlt, dann mehrere Stunden am Rückflußkühler erwärmt wurde, gewonnen.

Der beim Eindunsten im Vakuum verbleibende Rückstand wurde zur Trennung von geringen Mengen Dimethyl-oxanilid¹⁾ mit Äther aufgenommen. Das beim Eindunsten des ätherischen Filtrats verbleibende dickflüssige Öl erstarrte nach längerem Stehen im Exsiccator über Kali zu einer Krystallmasse, die, auf Ton abgepreßt, bei etwa 30° schmolz. Sie wurde als N-Methyloxanilsäurechlorid durch Überführung in die, wasserhaltig bei 84°, wasserfrei bei 122° schmelzende N-Methyloxanilsäure²⁾ gekennzeichnet (durch Behandeln mit Sodälösung oder längeres Stehen an der Luft).

0,3229 g Subst. verbrauchten 17,60 ccm n/10-NaOH (gegen Phenolphthalein). — 0,2117 g Subst.: 15,4 ccm N (20°, 756 mm).

$C_6H_5O_2N$ (179)	Ber. 18,09 ccm n/10 NaOH
	„ N 7,82 Gef. N 8,16

Leicht in heißem Wasser, Äther und Alkohol löslich.

N-Methyloxanilsäure-anilid, $C_6H_5.N(CH_3).COCONHC_6H_5$, wurde durch Umsetzung des Chlorids mit Anilin in benzolischer Lösung gewonnen. Aus Alkohol dicke Prismen vom Schmp. 106°.

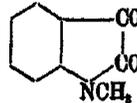
0,1782 g Subst.: 17,6 ccm N (18°, 744 mm).

$C_{12}H_{14}O_2N_2$ (254)	Ber. N 11,02	Gef. N 11,22
----------------------------	--------------	--------------

Leicht in Äther, Alkohol und Benzol löslich.

¹⁾ Dies. Journ. [2] 90, 275 (1914).

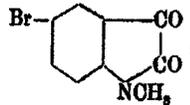
²⁾ Vgl. Guareschi, Beilst., 3. Aufl., II, S. 408 (Privatmitteilung) und Journ. Chem. Soc. London 123, 1082 (1928), Chem. Zentralbl. 1924, I, 200, wo der Schmelzpunkt der wasserfreien Säure zu 130° angegeben wird.

Methyl-1-isatin¹⁾,

1. Aus N-Methyloxalylsäurechlorid und Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff bei mehrtägigem Stehen.²⁾ Aus heißem Wasser rote Nadelchen, aus Äther blutrote Blättchen vom Schmp. 135°, die auch in den Eigenschaften mit den im Schrifttum angegebenen übereinstimmen. N-Methyloxalylsäurechlorid spaltet auch beim Erhitzen im Vakuum Salzsäure ab unter Bildung von Methyl-1-isatin.

2. Aus Methyl-1-dichlor-3,3-oxindol durch Erhitzen mit alkoholisch-wässriger Natronlauge und Ausfällen mit verdünnter Salzsäure.

Methyl-1-brom-5-isatin,



aus Methyl-1-dichlor-3,3-brom-5-oxindol durch Erwärmen mit Natronlauge und Ausfällen mit verdünnter Salzsäure. Aus Alkohol rote Nadelchen vom Schmp. 170°.

0,2500 g Subst.: 13,5 ccm N (14°, 751 mm).

$C_9H_7O_2NBr$ (240) Ber. N 5,85 Gef. N 5,97

Kohn und Ostersetzer³⁾ geben den Schmelzpunkt zu 155—164° an, während J. Martinet⁴⁾ 170° verzeichnet.

Methyl-1-dibrom-5,7-isatin,



aus Methyl-1-dichlor-3,3-dibrom-5,7-oxindol durch Erwärmen mit verdünnter Natronlauge und Ausfällen mit Salzsäure. Aus Alkohol dunkelrotes Pulver vom Schmp 175°.⁵⁾

¹⁾ Ber. 17, 564 (1884) usw.

²⁾ Es gelang nicht, durch Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Oxalylsäurechlorid Isatin zu gewinnen.

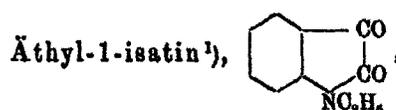
³⁾ Monatsh. f. Chem. 34, 791 (1913).

⁴⁾ Chem. Zentralbl. 1919, III, 569.

⁵⁾ Vgl. Heller, Ber. 59, 704 (1926); Kohn u. Ostersetzer, Monatsh. f. Chem. 34, 798 (Chem. Zentralbl. 1913, II, 584), geben den Schmelzpunkt unscharf zu 171° an.

0,8428 g Subst.: 13,8 ccm N (15°, 739 mm).

$C_9H_8O_2NBr_2$ (319) Ber. N 4,89 Gef. N 4,55



1. aus Äthyloxanilsäurechlorid und Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstofflösung. Ersteres wurde durch Einwirkung überschüssigen Oxalylchlorids auf Äthylanilin in ätherischer Lösung als Öl gewonnen. Das aus warmem Äther in schönen blutroten Tafeln vom Schmp. 95° gewonnene Äthyl-1-isatin zeigte die von E. Fischer und Hess²⁾ beschriebenen Eigenschaften.

2. aus Äthyl-1-dichlor-3,3-oxindol durch Erwärmen mit Natronlauge und Ausfällen mit Salzsäure.

3. aus Äthyl-1-isatin-p-dimethylamido-anil-3 wie schon angegeben.³⁾

Äthyloxanilsäure, $C_8H_8N(C_2H_5)COCOOH$,

aus Äthyloxanilsäurechlorid durch Kochen mit Sodalösung und Ausfällen mit Salzsäure. Aus heißem Wasser feine Nadelchen, die, im Vakuumexsiccator getrocknet, bei 97° unter Zersetzung schmelzen.

0,3001 g Subst. verbr. 15,50 ccm n/10-KOH (Phenolphthalein).

$C_{10}H_{11}O_2N$ (198) Ber. 15,54 ccm

Leicht in heißem Wasser, Äther und Alkohol löslich, nimmt beim Stehen an der Luft leicht Wasser auf und schmilzt dann bei 60°.

Guareschi⁴⁾ hat Äthyloxanilsäure durch Oxydation von Cyanacetylanilid erhalten und gibt für die wasserhaltige den Schmp. 60—60,5° und für die wasserfreie Säure den Schmelzpunkt 94—95° an.

¹⁾ Vgl. vorläufige Mitteilung Ber. 46, 3915 (1913).

²⁾ Ber. 17, 563 (1884).

³⁾ Vgl. S. 10.

⁴⁾ Beilstein, 3. Aufl., II, S. 408 (Privatmitteilung).

Diäthylloxanilid, $C_6H_5N(C_2H_5)COCO(C_2H_5)NC_2H_5$,

aus Oxalychlorid mit überschüssigem Äthylanilin in Äther, wobei Äthylanilin bzw. dessen Chlorhydrat mit Salzsäure und Wasser ausgewaschen wurde. Aus heißem Alkohol Prismen vom Schmp. 93° .

0,1832 g Subst.: 15,5 ccm N (22° , 752 mm).

$C_{16}H_{20}O_2N_2$ (296) Ber. N 9,46 Gef. N 9,54

Schwer in Wasser, wenig in Äther, leicht in heißem Alkohol löslich.

Äthyloxanilid, $C_6H_5N(C_2H_5)COCONHC_2H_5$

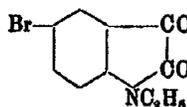
Äthyloxanilsäurechlorid wurde, da nur als Öl erhalten, zur Kennzeichnung durch Behandeln mit Anilin in ätherischer Lösung in das Anilid übergeführt. Aus Alkohol Nadelchen vom Schmp. 116° .

0,1927 g Subst.: 18,0 ccm N (21° , 748 mm).

$C_{10}H_{10}O_2N_2$ (268) Ber. N 10,45 Gef. N 10,86

Wenig in Äther und Benzol, leicht in heißem Alkohol löslich.

Äthyl-1-brom-5-isatin,



1. aus Äthyl-1-brom-5-isatin-p-dimethylamidoanil-3¹⁾ durch Spaltung mit konz. Salzsäure.

2. aus Äthyl-1-tribrom-3,3,5-oxindol durch Behandeln mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge und Ausfällen mit Salzsäure. Aus Alkohol rote Nadelchen vom Schmp. 145° , wie im Schrifttum²⁾ angegeben.

Diphenyloxanilsäurechlorid, $(C_6H_5)_2NCOCOCl$,

wurde durch Einwirkung von überschüssigem Oxalychlorid auf Diphenylamin in Schwefelkohlenstofflösung gewonnen. Aus Ligroin Nadelchen vom Schmp. 70° .

0,2517 g Subst.: 12,2 ccm N (19° , 746 mm). — 0,2835 g Subst.:

13,7 ccm N (16° , 762 mm). — 0,6299 g Subst.: 0,3470 g AgCl.

$C_{14}H_{10}O_2NCl$ (259) Ber. N 5,89 Cl 13,76

Gef. „ 5,48, 5,62 „ 13,68

¹⁾ Vgl. S. 11.

²⁾ Chem. Zentralbl. 1919, III, 569.

Diphenyloxamidsäure, $(C_6H_5)_2NCOCOOH$,

wurde durch mehrstündiges Kochen von Diphenyloxamidsäurechlorid mit Wasser gewonnen, schied sich beim Erkalten in farblosen Nadelchen vom Schmp. 146° aus.

0,2810-g Subst.: 12,6 ccm N (25° , 750 mm).

$C_{14}H_{11}O_3N$ (241) Ber. N 5,81 Gef. N 5,97

Leicht in heißem, weniger in kaltem Wasser, gut in Alkohol löslich. Diphenyloxamidsäure entsteht andererseits beim Erwärmen von Diphenylamin mit entwässerter Oxalsäure auf 120 – 130° , wobei sich aus dem blaugefärbten Reaktionsprodukt nach dem Auswaschen mit Wasser und Behandeln mit Soda-lösung aus dieser beim Ansäuern mit konz. Salzsäure die Säure abschied.

Guareschi¹⁾ hat Diphenyloxamidsäure durch Oxydation von Cyanacetyldiphenylamid mit Chamäleonlösung dargestellt und gibt den Schmelzpunkt zu $141,5^\circ$ an.

Bei längerem Erhitzen auf 100° zersetzt sich Diphenyloxamidsäure unter Abspaltung von Kohlendioxyd und Bildung von Formyldiphenylamin vom Schmp. 70° .



aus Diphenyloxamidsäurechlorid bei Einwirkung von Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstofflösung. Aus heißem Alkohol orangegelbe feine Nadelchen vom Schmp. 138° .³⁾

Diphenyloxamidsäurechlorid geht andererseits auch schon bei längerem Erwärmen auf dem Wasserbade in Phenyl-1-isatin über.

Diphenylamin liefert beim Erwärmen mit Oxalylchlorid in Gegenwart von Aluminiumchlorid neben Phenyl-1-isatin und Tetraphenylloxamid auch Acridincarbonsäure.

Phenyl-1-isatin wurde andererseits durch Spaltung des aus Phenyl-1-oxindol und Nitrosodimethylanilin unter der Ein-

¹⁾ Beilstein, 3. Aufl., II, S. 408.

²⁾ Vgl. vorläufige Mitteilung Ber. 46, 3815 (1914).

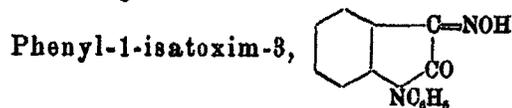
³⁾ Pfülf, Ann. Chem. 239, 221 (1887), gibt den Schmelzpunkt etwas niedriger zu 184° an.

wirkung von Natriumäthylat gewonnenen Phenyl-1-isatin-dimethylamidoanils-3 mit alkoholischer Salzsäure erhalten. Letzteres stellt, aus Alkohol oder Ligroin umkrystallisiert, ein dunkelbraungraues Krystallpulver mit grünlich metallischem Schimmer vom Schmp. 174° dar.

8,010 mg Subst.: 0,3234 ccm N (16°, 753 mm).

$C_{22}H_{19}ON_3$ (341) Ber. N 12,33 Gef. N 12,58

Wenig in Äther mit gelbroter Farbe, leicht in der Hitze in Alkohol und Ligroin löslich.



1. aus Phenyl-1-isatin und Hydroxylaminchlorhydrat in Eisessiglösung unter Zusatz von Natriumacetat in der Wärme. Aus Eisessig hellgelbe Kryställchen vom Schmp. 221°.

0,1881 g Subst.: 18,5 ccm N (18°, 746 mm).

$C_{14}H_{10}O_2N_2$ (238) Ber. N 11,56 Gef. N 11,45

Kaum in Wasser, leicht in Äther, Alkohol und heißem Eisessig löslich.

2. aus Phenyl-1-oxindol und Amylnitrit in alkoholischer Lösung in Gegenwart von Natriumalkoholat in der Wärme.

Phenyl-isatinsaures Natrium, $C_6H_5NH.C_6H_4.COCOONa$, durch Aufspaltung von Phenyl-1-isatin mit Natronlauge in der Wärme. Die sich beim Erkalten ausscheidenden, nur schwach gelblich gefärbten Blättchen und Nadelchen sind wohl krystallwasserhaltig und liefern, auf 100° erhitzt, das intensiv gelbgefärbte wasserfreie Salz.

0,4898 g Subst.: 0,1273 g Na_2SO_4 .

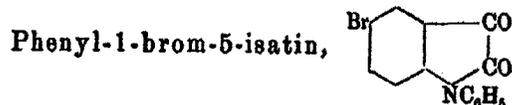
$C_{14}H_{10}O_3NNa$ (263) Ber. Na 8,75 Gef. Na 8,41

Phenylisatinsaures Natron wird von Wasserstoffperoxyd nach und nach in der Kälte unter Abscheidung von Phenylanthranilsäure entfärbt. Schneller findet die Oxydation in der Wärme oder bei Gegenwart von Natronlauge statt, wobei die gebildete Phenylanthranilsäure als Natriumsalz in Lösung bleibt.

Da Phenylanthranilsäure aus ihrem Natriumsalz durch Kohlensäure nicht ausgefällt wird, dürfte bei der Oxydation

mit Wasserstoffperoxyd ohne Zusatz von Natronlauge und in der Kälte die sich bildende Perkohlensäure die Ausscheidung der entstehenden Phenylanthranilsäure bewirken. Ein Versuch zeigte, daß phenylanthranilsaures Natron in Gegenwart von Wasserstoffperoxyd durch Kohlensäure gefällt wird.

Die bei den verschiedenen Versuchen gewonnene, aus verdünntem Alkohol in weißen Nadelchen erhaltene Phenylanthranilsäure wurde durch den Schmp. 182° und die Farbreaktion¹⁾ der konzentrierten salzsauren Lösung mit Salpetersäure gekennzeichnet.

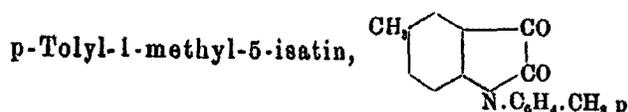


6,7 g (15 MM.) Phenyl-1-tribrom-3,3,5-oxindol in 650 ccm Alkohol wurden tropfenweise bei etwa 50° mit n-Natronlauge bis zur alkalischen Reaktion (Lackmus) versetzt, wobei 44,8 ccm verbraucht wurden (berechnet 45 ccm = 45 MM. bei Bildung von 15 MM. Phenyl-1-brom-5-isatinsaurem Natrium und 30 MM. Bromnatrium). Der nach Einengen der alkoholischen Lösung im Vakuum (um die Bildung von Brom-7-acridincarbonensäure-5 zu vermeiden) verbleibende Rückstand wurde mit verdünnter Salzsäure und Äther behandelt. Das aus der mit Kaliumbicarbonatlösung behandelten ätherischen Schicht durch Umkrystallisieren aus Eisessig gewonnene ziegelrote Krystallpulver schmilzt bei 205°.

7,714 mg Subst.: 0,315 ccm N (27°, 756 mm). — 0,1606 g Subst.: 0,0993 g AgBr.

$C_{14}H_9O_2NBr$ (302)	Ber. N 4,64	Br 26,35
	Gef. „ 4,62	„ 26,31

Phenyl-1-brom-5-isatin ist mäßig in Äther, weniger in Alkohol, leicht in heißem Eisessig löslich.



wurde durch Einwirkung von Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstofflösung auf das, durch Umsetzung von Di-p-tolylamid

¹⁾ Ann. Chem. 276, 44 (1893). Intensiv violette Färbung.

mit Oxalylchlorid in Äther bereitete, von etwas beigemengtem Dimethyl-2,7-acridin getrennte rohe Di-p-tolylamidooxalsäurechlorid gewonnen und stellt, aus Alkohol umkrystallisiert, zinnoberrote Prismen vom Schmp. 184° dar.

0,2864 g Subst.: 11,3 ccm N (17°, 756 mm).

$C_{16}H_{13}O_2N$ (251) Ber. N 5,57 Gef. N 5,49

Wenig in Äther, gut in der Hitze in Alkohol, Benzol und Aceton löslich.

Bei der Aufspaltung mit Sodalösung wird p-Tolyl-1-methyl-5-isatinsaures Natron, das aus Alkohol in citronengelben Nadelchen krystallisiert, gewonnen. Die Überführung in Dimethyl-2,7-acridin-carbonsäure-9, auch bei der Einwirkung stärkeren Alkalis, gelang bislang nicht. Das zur Gewinnung von p-Tolyl-1-methyl-5-isatin dienende Di-p-tolylamidooxalsäurechlorid wurde als solches durch Überführung in Di-p-tolylamidooxalsäure und Di-p-tolylamidooxalsäureanilid gekennzeichnet. Erstere stellt, aus Äther umkrystallisiert, ein weißes Krystallpulver dar, das bei schnellem Erhitzen bei 156° unter lebhafter Gasentwicklung schmilzt.

0,2988 g Subst.: 13,3 ccm N (20°, 750 mm).

$C_{16}H_{15}O_2N$ (269) Ber. N 5,20 Gef. N 4,98

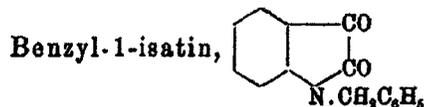
Leicht in der Hitze in Äther, Alkohol und Benzol löslich. Die Lösung in konz. Schwefelsäure geht beim Erhitzen in Rot, dann in Grün über.

Di-p-tolylamidooxalsäureanilid, aus dem Chlorid mit Anilin in ätherischer Lösung gewonnen, stellt, aus Alkohol umkrystallisiert, feine Nadelchen vom Schmp. 175° dar.

0,1914 g Subst.: 13,9 ccm N (18°, 769 mm).

$C_{22}H_{20}O_2N_2$ (344) Ber. N 8,14 Gef. N 8,41

Leicht in der Hitze in Äther, Alkohol und Benzol löslich; die Lösung in konz. Schwefelsäure färbt sich beim Erwärmen rotgelb, dann wieder hellgelb mit schwach grünlicher Fluorescenz.



wurde bei Einwirkung von Aluminiumchlorid auf das rohe,

durch Umsetzung von Oxalylchlorid mit Benzylanilin hergestellte, von geringen Mengen Dibenzylloxanilid getrennte Benzyloxanilsäurechlorid in Schwefelkohlenstofflösung gewonnen und zeigt nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol den von Antrick¹⁾ angegebenen Schmp. 131°.

Das bei der Darstellung von Benzyloxanilsäurechlorid als Nebenprodukt gewonnene, quantitativ bei der Umsetzung von Oxalylchlorid mit überschüssigem Benzylanilin in Schwefelkohlenstoff in der Wärme zu gewinnende Dibenzylloxanilid stellt, aus letzterem umkrystallisiert, derbe Kryställchen vom Schmp. 172° dar.

0,2114 g Subst.: 12,5 ccm N (17°, 756 mm).

$C_{20}H_{14}O_2N_2$ (420) Ber. N 6,66 Gef. N 6,79

Wenig in Äther, leicht in der Wärme in Alkohol und Schwefelkohlenstoff löslich.

Phenyl- α -naphthyl-amidooxalsäurechlorid,
($C_{10}H_7$, α)(C_6H_5) $NCOCOCI$

durch mehrtägiges Erwärmen von Phenyl- α -Naphthylamin mit überschüssigem Oxalylchlorid in Äther. Aus diesem krystallisiert ein feines, rosa gefärbtes Krystallpulver vom Schmp. 105°.

0,2231 g Subst.: 0,1011 g AgCl. — 0,2048 g Subst.: 8,3 ccm N (18°, 762 mm).

$C_{16}H_{11}O_2NCl$ (309) Ber. N 4,52 Cl 11,46
Gef. „ 4,68 „ 11,21

Mäßig in warmem Äther, leicht in heißem Benzol löslich.

Phenyl- α -naphthyl-amidooxalsäureäthylester,
($C_{10}H_7$, α)(C_6H_5) $NCOCOC_2H_5$

wurde durch Erwärmen einer ätherischen Lösung von rohem Phenyl- α -naphthyl-amidooxalsäurechlorid mit der gleichmolekularen Menge absoluten Alkohols gewonnen, und stellt, aus Alkohol umkrystallisiert, ein etwas gelblich gefärbtes Krystallpulver dar, das bei 124° unter Dunkelfärbung schmilzt.

0,2792 g Subst.: 11,0 ccm N (21°, 751 mm).

$C_{20}H_{17}O_2N$ (319) Ber. N 4,38 Gef. N 4,41

Mäßig in Äther, leicht in heißem Alkohol löslich.

¹⁾ Ann. Chem. 227, 365 (1885).

Phenyl- α -naphthyl-amidooxalsäureanilid,

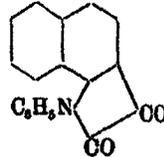
aus Phenyl- α -naphthyl-amidooxalsäurechlorid mit der doppel-
molekularen Menge Anilin in ätherischer Lösung. Aus Alkohol
Krystallpulver vom Schmp. 168°.

0,2118 g Subst.: 18,81 ccm N (16°, 769 mm).

$C_{24}H_{18}O_2N_2$ (366) Ber. N 7,65 Gef. N 7,66

Wenig in Äther, in der Hitze gut in Alkohol löslich.

Phenyl-1-benzo-6,7-isatin,



entsteht in quantitativer Ausbeute beim Erwärmen von Phenyl- α -naphthylamidooxalsäurechlorid auf 140° oder bei der Einwirkung von Aluminiumchlorid auf dasselbe in Schwefelkohlenstofflösung. Aus Aceton glänzende, tiefdunkelrote Säulchen vom Schmp. 217°.

0,1994 g Subst.: 8,5 ccm N (18°, 756 mm).

$C_{18}H_{11}O_2N$ (273) Ber. N 5,18 Gef. N 4,99

Leicht in Aceton und in der Hitze in Alkohol und Benzol löslich.

Löst sich, unterschiedlich von den sich mit violetter Farbe in konz. Schwefelsäure lösenden 4,5-Benzoisatinen in dieser mit grüner Farbe, während Phenyl-1-isatin und α -Naphthyl-1-isatin gelbrote Lösungen liefern.

Letzteres wurde, allerdings nur in einem Falle, beim Erhitzen von Phenyl- α -naphthylaminooxalsäurechlorid in kleiner Menge erhalten, wobei vielleicht Art und Höhe des Erhitzens eine Rolle spielten.

Aus Alkohol rotgelbe Säulchen vom Schmp. 176°.

9,486 mg Subst.: 0,391 ccm N (14°, 755 mm).

$C_{18}H_{11}O_2N$ (273) Ber. N 5,18 Gef. N 4,87

α -Naphthyl-1-isatin ist wenig in Äther, schwer in Aceton, leicht in warmem Alkohol löslich.

Die Konstitution wurde durch Überführung in α -Naphthylanthranilsäure bei Oxydation mit Wasserstoffperoxyd in alkalischer Lösung erwiesen. Diese krystallisiert aus Alkohol in glänzenden Blättchen, die den im Schrifttum¹⁾ angegebenen Schmelzpunkt von 208° und die dort vermerkten Eigenschaften zeigen.

10,55 mg Subst.: 0,478 ccm N (15°, 765 mm).

$C_{17}H_{13}O_2N$ (263) Ber. N 5,82 Gef. N 5,24

Phenyl- β -naphthyl-aminooxalsäurechlorid,
($C_{10}H_7$, β)(C_6H_5)NCOCOCl

wurde durch Einwirkung überschüssigen Oxalylchlorids auf Phenyl- β -naphthylamin in ätherischer Lösung gewonnen, wobei Phenyl-1-benzo-4,5-isatin vom Schmp. 229° als Nebenprodukt erhalten wurde. Durch Eindunsten des ätherischen Filtrats im Vakuum wurde das Chlorid nach Umkrystallisieren aus Äther rein in feinen Nadelchen abgeschieden, die sich bei etwa 100° tiefrot zu färben beginnen und bei etwa 225° offenbar unter Übergang in das Phenyl-1-benzo-4,5-isatin schmelzen.

0,2108 g Subst.: 8,5 ccm N (18°, 760 mm). — 0,2194 g Subst.:
0,1008 g AgCl.

$C_{18}H_{13}O_2NCl$ (309) Ber. N 4,52 Cl 11,46
Gef. „ 4,64 „ 11,81

Leicht in Äther, Benzol und Aceton, nicht in Petroläther löslich. Schon bei längerem Erwärmen in Äther tritt Bildung von Isatin unter Rotfärbung ein.

Phenyl- β -naphthylaminooxalsäure,
($C_{10}H_7$, β)(C_6H_5)NCOCOOH

wurde aus dem Chlorid durch Erwärmen mit einer wäßrigen Lösung von Na-bicarbonat und Ausfällen mit verdünnter Schwefelsäure gewonnen. Die mit Äther gedeckten, aus Alkohol umkrystallisierten Flocken stellen längliche Blättchen dar, die bei raschem Erhitzen bei 221° schmelzen, sich aber beim Aufbewahren zersetzen.

¹⁾ Chem. Zentralbl. 1913, II, 1097. D.R.P. 145 180; Ber. 39, 3239 (1906); Ann. Chem. 355, 348 (1907).

0,2634 g Subst.: 8,5 ccm N (17°, 748 mm).

$C_{13}H_{13}O_3N$ (291) Ber. N 8,58 Gef. N 8,66

Schwer in Äther, leicht in warmem Alkohol löslich. Das Natriumsalz, aus Alkohol krystallisiert, stellt ein weißes Krystallpulver dar.

0,2064 g Subst.: 0,0464 g Na_2SO_4 .

$C_{13}H_{13}O_3NNa$ (313) Ber. Na 7,34 Gef. Na 7,27

Phenyl- β -naphthylamidooxalsäure-äthylester,
($C_{11}H_7\beta$)(C_6H_5)NCOCOOC $_2$ H $_5$

aus dem Chlorid durch Erwärmen mit Alkohol. Schmp. 103°.

0,2492 g Subst.: 9,6 ccm N (19°, 759 mm).

$C_{20}H_{17}O_3N$ (319) Ber. N 4,88 Gef. N 4,40

Leicht in Äther und warmem Alkohol löslich.

Phenyl- β -naphthylamidooxalsäure-anilid,

($C_{10}H_7\beta$)(C_6H_5)NCOCONHC $_6$ H $_5$

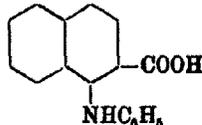
aus Phenyl- β -naphthylaminooxalsäurechlorid und Anilin in Äther beim Erwärmen. Aus Methylalkohol Krystallpulver vom Schmp. 219°.

0,1954 g Subst.: 19,5 ccm N (18°, 761 mm).

$C_{24}H_{18}O_3N_2$ (366) Ber. N 7,65 Gef. N 7,95

Kaum in Äther, schwer in heißem Methyl- und Äthylalkohol löslich.

Phenylamido-1-naphthalincarbonsäure-2,



wurde durch Erwärmen von Phenyl-1-benzo-6,7-isatin in alkalischer Lösung mit Wasserstoffperoxyd gewonnen. Die beim Ansäuern mit verdünnter Salzsäure sich abscheidenden blaßgelben Flocken stellen aus Alkohol umkrystallisiert gelbliche Kryställchen vom Schmp. 236° dar.¹⁾

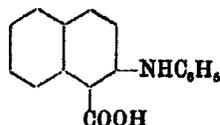
¹⁾ Für die Phenylamido-3-naphthalincarbonsäure-2 [Ber. 25, 2741 (1892)] ist der Schmelzpunkt zu 235—237° angegeben, so daß deren Konstitution nachgeprüft werden soll.

6,892 mg Subst.: 0,3146 ccm N (16°, 754 mm).

$C_{17}H_{13}O_2N$ (263) Ber. N 5,83 Gef. N 5,84

Leicht in warmem Äther und Alkohol, weniger in der Hitze in Benzol löslich.

Phenylamidonaphthalin-2-carbonsäure-1,



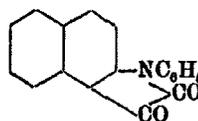
wurde durch Oxydation von Phenyl-1-benzo-4,5-isatinsäurem Natrium mit Wasserstoffperoxyd und Ausfällen mit verdünnter Salzsäure gewonnen. Aus Alkohol rotbraune Kryställchen¹⁾, die bei raschem Erhitzen unter Zersetzung bei 146° schmelzen.

12,250 mg Subst.: 0,559 ccm N (18°, 756 mm).

$C_{17}H_{13}O_2N$ (263) Ber. N 5,88 Gef. N 5,82

Leicht in Äther und Alkohol löslich.

Phenyl-1-benzo-4,5-isatin,



Phenyl- β -naphthyl-aminooxalsäurechlorid wurde etwa eine Stunde auf 130° erhitzt, wobei sich unter reichlicher Salzsäureentwicklung das tiefrot gefärbte Isatin in fast quantitativer Ausbeute bildete. Aus viel Aceton umkrystallisiert, feine Nadelchen vom Schmp. 229°.²⁾

0,2927 g Subst.: 13,5 ccm N (20°, 747 mm).

$C_{18}H_{11}O_2N$ (273) Ber. N 5,18 Gef. N 5,16

Wenig in Äther und Alkohol, leicht in der Hitze in Benzol, Aceton, Eisessig und Pyridin löslich.

¹⁾ Die Färbung blieb auch beim Krystallisieren unter Zusatz von Tierkohle bestehen.

²⁾ J. Martinet u. A. Dansette, Chem. Zentralbl. 1929, I, 1948, geben für das später von ihnen auf anderem Wege hergestellte Präparat den Schmp. 227° an.

Phenyl-1-benzo-4,5-isatin zeigt die Indopheninreaktion nicht, eine Ausnahme, die J. Martinet¹⁾ auch für das β -Naphth-
isatin festgestellt hat.

Di- β -naphthyl-amidooxalsäurechlorid,
(C₁₀H₇ β)₂NCOCOCl,

wurde durch Behandeln von Di- β -naphthylamin in trockenem Äther mit überschüssigem Oxalylchlorid in der Kälte bei längerem Stehen gewonnen, von dem beigemengten β -Naphthyl-1-benzo-4,5-isatin getrennt und durch Krystallisation aus mit Chlorwasserstoff gesättigtem Schwefelkohlenstoff in rosagefärbten Nadelchen erhalten. Diese schmelzen bei etwa 266°, wobei schon bei etwa 110°, wie die Dunkelrotfärbung zeigt, der Übergang in β -Naphthyl-1-benzo-4,5-isatin beginnt.

0,2874 g Subst.: 9,0 ccm N (10°, 754 mm). — 0,2354 g Subst.:
0,0944 g AgCl.

C ₂₂ H ₁₄ O ₂ NCl (359)	Ber. N 3,90	Cl 9,87
	Gef. „ 3,98	„ 9,92

Leicht in Äther, Aceton, Schwefelkohlenstoff und Benzol,
kaum in Petroläther löslich.

Di- β -naphthylaminooxalsäure, (C₁₀H₇ β)₂NCOCOOH,
wurde durch schwaches Erwärmen von Di- β -naphthylamido-
oxalsäurechlorid mit der doppelt molekularen Menge wäßriger
Natronlauge und durch Zerlegung des Natriumsalzes mit ver-
dünnter Salzsäure gewonnen.

Aus Äther glänzende Blättchen, die bei 169° unter Gas-
entwicklung schmelzen.

0,3005 g Subst.: 11,1 ccm N (20°, 750 mm).

C ₂₂ H ₁₆ O ₂ N (341)	Ber. N 4,10	Gef. N 4,15
--	-------------	-------------

Nicht in Wasser, leicht in Äther und Alkohol löslich.

Di- β -naphthyl-amidooxalsäuremethylester,
(C₁₀H₇ β)₂NCOCOOCH₃,

aus Säurechlorid und Methylalkohol beim Erwärmen. Aus
Methylalkohol sechseckige Blättchen vom Schmp. 141°.

¹⁾ Chem. Zentralbl. 1919, III, 569.

0,1991 g Subst.: 7,4 ccm N (16°, 740 mm).

$C_{23}H_{17}O_3N$ (355) Ber. N 8,94 Gef. 4,19

Wenig in Äther, leicht in der Hitze in Methylalkohol löslich.

Di- β -naphthyl-amidooxalsäureäthylester,
($C_{10}H_7\beta$)₂NCOCOOC₂H₅,

aus Säurechlorid mit Äthylalkohol beim Erwärmen. Krystallpulver vom Schmp. 110°.

0,2298 g Subst.: 8,1 ccm N (16°, 738 mm).

$C_{24}H_{19}O_3N$ (369) Ber. N 8,80 Gef. N 8,97

Mäßig in Äther, leicht in der Hitze in Äthylalkohol löslich.

α,α -Di- β -naphthylloxamid, ($C_{10}H_7\beta$)₂N.CO.CO.NH₂,

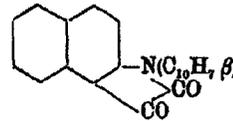
aus Di- β -naphthylloxalsäurechlorid mit wässrigem Ammoniak beim Erwärmen auf dem Wasserbade. Feine Nadelchen, die bei 228° unter Dunkelfärbung schmelzen.

0,1844 g Subst.: 9,6 ccm N (17°, 758 mm).

$C_{22}H_{16}O_3N_2$ (340) Ber. 8,23 Gef. N 8,23

Kaum in Äther, auch in der Hitze in Alkohol schwer löslich.

β -Naphthyl-1-benzo-4,5-isatin,



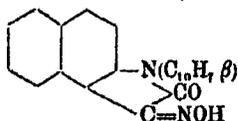
wurde durch trockenes Erhitzen von Di- β -naphthylamidooxalsäurechlorid auf 130° erhalten. Entsteht andererseits auch beim Erwärmen des Chlorids in unempfindlichen Lösungsmitteln, wie Äther, Aceton, Benzol usw.

Aus Eisessig rote Nadelchen vom Schmp. 268°.

0,2122 g Subst.: 8,4 ccm N (16°, 740 mm).

$C_{22}H_{16}O_3N$ (323) Ber. N 4,88 Gef. N 4,47

Nicht in Wasser, kaum in Äther, Alkohol und Benzol, ziemlich leicht in der Hitze in Xylol, Eisessig, Nitrobenzol und Pyridin löslich.

β -Naphthyl-1-benzo-4,5-isatoxim-3,

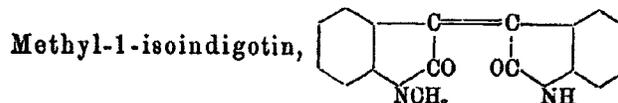
aus β -Naphthyl-1-benzo-4,5-isatin in Eisessiglösung beim Erwärmen mit überschüssigem Hydroxylaminchlorhydrat unter Zusatz von Natriumacetat.

Die nach Abdestillieren der Hauptmenge des Lösungsmittels im Vakuum und Eingießen des Rückstandes in Wasser verbleibenden braunen Flocken stellen, aus heißem Xylol umkrystallisiert, braungelbe, büschelförmig angeordnete Nadeln vom Schmp. 212° dar.

0,2798 g Subst.: 20,8 ccm N (20°, 746 mm).

$C_{23}H_{14}O_2N_2$ (338) Ber. N 8,28 Gef. N 8,30

Wenig in Äther, Alkohol, Eisessig, leicht in Aceton und in der Hitze in Pyridin löslich.



wurde durch Erwärmen äquimolekularer Mengen von Methyl-1-oxindol und Isatin in Eisessig unter Zusatz einiger Tropfen konz. Salzsäure¹⁾ gewonnen. Die beim Einengen der Lösung gewonnene Ausscheidung stellt, nochmals aus Eisessig umkrystallisiert, dunkelrote, glänzende Kryställchen vom Schmelzpunkt 223° dar.

Aus heißem Alkohol oder Benzol verfilzte Nadelchen.²⁾

0,2454 g Subst.: 22,8 ccm N (20°, 748 mm).

$C_{17}H_{12}O_2N_2$ (276) Ber. N 10,08 Gef. N 10,19

¹⁾ Vgl. Darstellung von Isoindigotin, Chem. Zentralbl. 1909, I, 1576.

²⁾ Diese stimmen offenbar mit dem von Wahl u. Bagard (Chem. Zentralbl. 1913, I, 1606] aus Oxindol und Methylisatin erhaltenen, in braunen Nadeln krystallisierenden Farbstoff $C_{17}H_{12}O_2N_2$, für den kein Schmelzpunkt angegeben ist, überein.



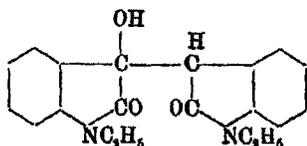
wurde durch Kochen von Methyl-1-oxindol mit p-Nitroso-dimethylanilin in geringem Überschuß in Eisessig gewonnen. Die sich bald dunkelrot färbende Lösung schied nach dem Erkalten dunkelrotbraune Nadelchen ab, die aus Eisessig umkrystallisiert bei 265° schmelzen.

0,2552 g Subst.: 0,6948 g CO₂, 0,1216 g H₂O. — 0,8020 g Subst.: 25,8 ccm N (20°, 755 mm).

C ₁₈ H ₁₄ O ₂ N ₂ (290)	Ber. C 74,23	H 4,86	N 9,65
	Gef. „ 74,52	„ 5,21	„ 9,65

Die gleiche Verbindung wurde bei Einwirkung von unterjodigsaurem Natron auf Methyl-1-oxindol erhalten.

Diäthyl-1,1'-dihydro-3,3'-oxy-3-isoindigotin,

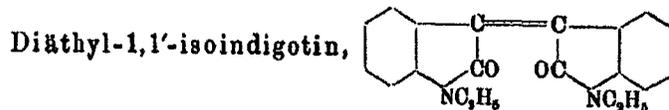


wurde durch Zusammenlagerung äquimolekularer Mengen Äthyl-1-oxindol und Äthyl-1-isatin in warmer alkoholischer Lösung bei Zusatz von etwas Piperidin erhalten. Die sich nach und nach abscheidenden Krystalle schmelzen, aus Alkohol umkrystallisiert, bei 148° unter Dunkelrotfärbung und Gasentwicklung, wobei offenbar unter Abspaltung von Wasser Diäthyl-1,1'-isoindigotin gebildet wird.

4,476 mg Subst.: 0,3332 mg N (17°, 745 mm).

C ₂₀ H ₂₀ O ₂ N ₂ (336)	Ber. N 8,99	Gef. N 8,58
---	-------------	-------------

Mäßig in Äther, leicht in heißem Alkohol löslich. Aus der bei gelindem Erwärmen mit konz. Schwefelsäure erhaltenen roten Lösung fielen bei Zugabe von Eis dunkelrote Flocken aus, die nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig als Diäthyl-1,1'-isoindigotin vom Schmp. 175° gekennzeichnet wurden.



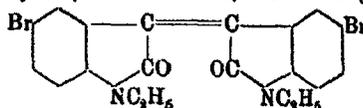
wurde durch Kochen einer Lösung von Äthylloxindol mit einem Überschuß von p-Nitros-dimethylanilin in Eisessig gewonnen. Die bei Zusatz von Wasser ausfallenden Flocken stellen, aus Eisessig umkrystallisiert, dunkelrote Nadelchen vom Schmelzpunkt 175° dar.

0,528 mg Subst.: 0,500 ccm N (15°, 754 mm).

$C_{20}H_{16}O_2N_2$ (318) Ber. N 8,81 Gef. N 9,01

Kaum in Äther und kaltem, leichter in warmem Alkohol löslich.

Diäthyl-1,1'-dibrom-5,5'-isoindigotin,



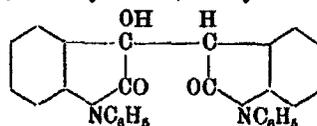
wurde durch Einwirkung von p-Nitrosodimethylanilin auf Äthyl-1-brom-5-oxindol in kochendem Eisessig gewonnen. Dunkelviolettrote Nadelchen vom Schmp. 274°.

10,040 mg Subst.: 0,513 ccm N (16°, 760 mm). — 11,378 mg Subst.: 0,561 ccm N (17°, 751 mm). — 0,1751 g Subst.: 0,1374 g AgBr.

$C_{20}H_{16}O_2N_2Br_2$ (476) Ber. N 5,89 Br 33,58
Gef. „ 6,03 5,87 „ 33,39

Nicht in Äther, wenig in heißem Alkohol, gut in heißem Eisessig löslich.

Diphenyl-1,1'-dihydro-3,3'-oxy-3-isoindigotin,



aus äquimolekularen Mengen Phenyl-1-oxindol und Phenyl-1-isatin in warmer alkoholischer Lösung unter Zusatz einiger Tropfen Piperidin.¹⁾ Die nach einigen Stunden abgeschiedenen

¹⁾ Wird andererseits auch neben Phenyl-1-oxindol bei längerem Erhitzen von Chloracetyl-diphenylamid mit Aluminiumchlorid im offenen Kolben auf etwa 170° erhalten.

Krystalle schmelzen bei 172° unter Rotfärbung (offenbar unter von Bildung Diphenyl-1,1'-isoindigotin).

5,494 mg Subst.: 0,812 ccm (23°, 748 mm).

$C_{28}H_{20}O_3N_2$ (432) Ber. N 6,48 Gef. N 6,48

Diphenyl-1,1'-dihydro-3,3'-oxy-3-isoindigotin ist nicht in Wasser, wenig in Äther, gut in heißem Alkohol und Eisessig löslich.

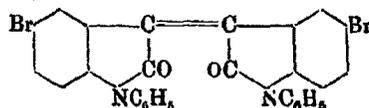
Bei Einwirkung von mäßig warmer konz. Schwefelsäure oder Kochen mit Essigsäureanhydrid wird Diphenyl-1,1'-isoindigotin¹⁾ erhalten; dieses entsteht andererseits auch bei der Einwirkung von p-Nitrosodimethylanilin auf Phenylloxindol in Eisessig. Schmp. 314°.

4,648 mg Subst.: 0,2714 ccm N (17°, 757 mm).

$C_{28}H_{18}O_3N_2$ (414) Ber. N 6,76 Gef. N 6,82

Diphenyl-1,1'-dihydro-3,3'-oxy-3-isoindigotin liefert beim Erwärmen in Eisessig mit konz. Salpetersäure Phenylanthranilsäure²⁾ vom Schmp. 182°.

Diphenyl-1,1'-dibrom-5,5'-isoindigotin,



durch Einwirkung von p-Nitroso-dimethylanilin auf Phenyl-1-brom-5-oxindol in kochendem Eisessig.

Schon in der Hitze dunkelrotviolette Ausscheidung, die bei 360° noch nicht schmilzt.

9,894 mg Subst.: 0,405 ccm N (19°, 753 mm) — 0,1707 g Subst.: 0,1112 g AgBr.

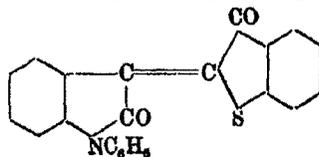
$C_{28}H_{16}O_3N_2Br_2$ (552) Ber. N 4,89 Br 27,94
Gef. „ 4,99 „ 27,72

Nahezu unlöslich in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln; aus heißem Nitrobenzol feine dunkelrotviolette Nadelchen.

¹⁾ Vgl. Ber. 47, 2121 (1914).

²⁾ Ann. Chem. 276, 43 (1898) usw.

[Phenyl-1-indol]-3-[thionaphthen]-2'-indirubin,



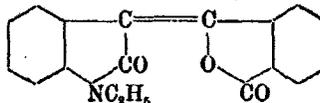
wurde durch Erwärmen von Phenyl-1-isatin mit β -Oxythionaphthen in wenig Alkohol unter Zusatz von Soda erhalten. Aus Benzol dunkelrote Nadeln, aus Ligroin leuchtendrote Nadelchen. Schmp. 237°.

0,2346 g Subst.: 8,7 ccm N (23°, 756 mm).

$C_{23}H_{17}O_2NS$ (355) Ber. N 3,95 Gef. N 4,13

Wenig in Äther, mäßig in heißem Ligroin, leicht in der Hitze in Benzol löslich.¹⁾

Äthyl-1-phthaliden-3-oxo-2-(indol-dihydrid-2,3)



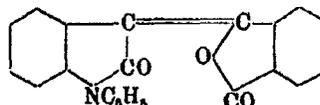
durch Erhitzen von äquimolekularen Mengen von Äthyl-1-oxindol und Phthalsäureanhydrid auf etwa 200°. Die Schmelze stellt, aus Eisessig umkristallisiert, orangerote Nadelchen dar, die unter vorhergehendem Sintern bei 208° schmelzen.

5,270 mg Subst.: 0,236 ccm N (18°, 738 mm).

$C_{18}H_{11}O_3N$ (291) Ber. N 4,82 Gef. N 5,17

Wenig in Äther und Alkohol, schwer in kaltem, leicht in heißem Eisessig löslich.

Phenyl-1-phthaliden-3-oxo-2-(indol-dihydrid-2,3),



durch Erhitzen äquimolekularer Mengen Phthalsäureanhydrid

¹⁾ P. Friedländer u. K. Kunz, Ber. 55, 1606 (1922) haben später den gleichen Körper aus N-Phenyl-isatin mit 3-Oxythionaphthen kombiniert, geben aber keinen Schmelzpunkt an.

und Phenyl-1-oxindol auf 250°. Die erstarrte Schmelze lieferte nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Eisessig orangefarbene Krystallblättchen vom Schmp. 246°.

5,388 mg Subst.: 0,2019 ccm N (18°, 761 mm).

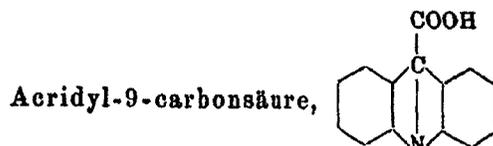
$C_{29}H_{18}O_2N$ (339) Ber. N 4,18 Gef. N 4,44

Schwer löslich in heißem Eisessig. Der Phthalsäureanhydridrest des Kondensationsproduktes wird beim Erwärmen mit Natronlauge auf dem Wasserbade aufgespalten. Die beim Ansäuern des Filtrats ausgefallten Flocken stellen, aus Benzol umkrystallisiert, ein gelbliches Krystallpulver dar, das bei 171° unter Orangefärbung [wobei wieder Rückbildung von Phenyl-1-phthaliden-3-oxo-2-(indol-dihydrid-2,3)] schmilzt.

5,676 mg Subst.: 0,1983 ccm N (17°, 761 mm).

$C_{28}H_{16}O_4N$ (357) Ber. N 3,92 Gef. N 4,11

Die Säure ist leicht in Soda, Alkohol und Eisessig, wenig in kaltem, besser in heißem Benzol löslich. Sie löst sich in konz. Schwefelsäure beim Erwärmen auf etwa 100°, sowie in siedendem Essigsäureanhydrid mit gelbroter Farbe, wobei offenbar wieder Anhydridbildung eintritt.



Das Natriumsalz derselben wurde durch Erhitzen von phenyl-1-isatinsäurem Natrium auf 250° erhalten. Die beim Ansäuern der filtrierten wäßrigen Lösung gewonnenen gelben Flocken ergaben, aus Eisessig umkrystallisiert, gelbe rhombische Blättchen vom Schmp. 295°, die durch den Schmelzpunkt einer Mischprobe mit einem von A. Bernthsen und F. Mulerth durch Oxydation von Acridinaldehyd mit Silberoxyd erhaltenen Vergleichspräparat¹⁾ als Acridyl-9-carbonsäure gekennzeichnet werden konnten.

¹⁾ Ber. 20, 1549 (1887), für dessen Überlassung ich auch an dieser Stelle bestens danke.

0,2807 g Subst.: 15,3 ccm N (20°, 760 mm).

$C_{14}H_9O_2N$ (228) Ber. N 6,27 Gef. N 6,17

Eine Probe, auf 300° erhitzt, ergab Acridin vom Schmp. 107°.

Die bei Oxydation mit Wasserstoffperoxyd nach Krystallisation aus Alkohol erhaltenen feinen Blättchen vom Schmelzpunkt gegen 350° erwiesen sich als Acridon.

Bei der Oxydation von Phenylisatin mit Chromsäure entsteht neben Acridin-9-carbonsäure Acridon je nach den Bedingungen.

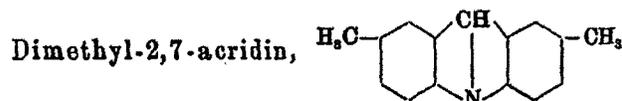
Acridyl-9-carbonsäure entsteht auch beim Kochen von Phenyl-1-isatin mit konz. Salzsäure.



Bei der Bildung von Phenyl-1-brom-5-isatin aus Phenyl-1-tribrom-3,3,5-oxindol mit Natronlauge entstand als Nebenprodukt in geringer Menge Brom-7-acridincarbonsäure-9, die durch Behandeln des Rohproduktes mit Bicarbonatlösung, Ansäuern derselben und Krystallisation der ausfallenden gelben Flocken aus Eisessig rein (Schmp. 278° unter Gasentwicklung) gewonnen wurde.

3,872 mg Subst.: 0,343 ccm N (19°, 748 mm).

$C_{14}H_8O_2NBr$ (302) Ber. N 4,64 Gef. N 4,45



wurde als Nebenprodukt bei der Einwirkung von Oxalylchlorid auf Di-p-tolylamin in Form des Hydrochlorids erhalten. Aus Alkohol citronengelbe Blättchen, die sich bei etwa 265° schwarz zu färben beginnen und unscharf bei 275° schmelzen.

0,1392 g Subst.: 0,1105 g AgCl.

$C_{16}H_{14}NCl$ (243) Ber. Cl 14,56 Gef. Cl 14,45

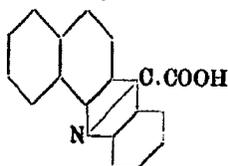
Scheidet sich aus wäßriger Lösung auf Zusatz von konz. Salzsäure in feinen Nadelchen ab. Dimethyl-2,7-acridin stimmt,

aus dem salzsauren Salz mit Sodalösung in Freiheit gesetzt und aus Alkohol umkrystallisiert, in den Eigenschaften und der Analyse mit den Angaben im Schrifttum¹⁾ überein.

0,1966 g Subst.: 0,6287 g CO₂, 0,1207 g H₂O. — 0,1169 g Subst.: 6,6 ccm N (12°, 740 mm).

C ₁₅ H ₁₃ N (207)	Ber. C 86,95	H 6,28	N 6,76
	Gef. „ 87,21	„ 6,87	„ 6,49

Benzo-5,6-acridylcarbonsäure-9,



aus Phenyl-1-benzo-6,7-isatin beim Erwärmen mit Natronlauge, Ausfällen mit Salzsäure und Krystallisation aus Eisessig. Feine, citronengelbe Nadelchen, die bei raschem Erhitzen bei 286° unter Gasentwicklung und Dunkelfärbung schmelzen.²⁾

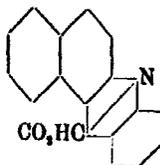
0,2750 g Subst.: 13,2 ccm N (22°, 744 mm).

C ₁₈ H ₁₁ O ₂ N (278)	Ber. N 5,13	Gef. N 5,29
--	-------------	-------------

Kaum in Äther, schwer in heißem Alkohol, gut in der Hitze in Eisessig löslich.

Liefert im Luftbad auf 300° erhitzt Benzo-5,6-acridin³⁾ vom Schmp. 108°.

Benzo-7,8-acridincarbonsäure-9⁴⁾,



¹⁾ Ber. 36, 590 u. 1018 (1903).

²⁾ Ber. 55, 3682 (1922) wird der Schmelzpunkt etwas niedriger angegeben.

³⁾ Vgl. Ber. 37, 2924 (1904) und Ann. Chem. 355, 349 (1907).

⁴⁾ Vgl. dazu die späteren Feststellungen Ber. 58, 1960 (1925); Chem. Zentralbl. 1927, II, 1089, D.R.P. 446543; 1929, I, 1948.

Phenyl-1-benzo-4,5-isatin wurde mit wäßrigem Alkali so lange erwärmt, bis die rote Farbe des isatinsauren Natriums in die blaßgelbe des Benzo-7,8-acridylcarbonsauren Natriums umgeschlagen war. Die freie Säure fiel beim Ansäuern des Natriumsalzes in gelben Flocken aus, die ohne weitere Reinigung bei raschem Erhitzen bei 276° schmelzen (Gasentwicklung und Braunfärbung).

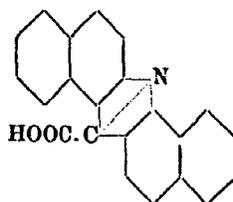
0,8155 g Subst.: 13,9 ccm N (14°, 760 mm).

$C_{18}H_{11}O_2N$ (279) Ber. N 5,12 Gef. N 5,15

Unlöslich in Äther und Aceton, schwer in Alkohol und Eisessig löslich.

Zur weiteren Kennzeichnung wurde die Benzo-7,8-acridylcarbonsäure-9 durch Erhitzen auf 280° in das bei 131° schmelzende Benzo-7,8-acridin, schwach gelbe glänzende Nadelchen, wie im Schrifttum angegeben, übergeführt.

Dibenzo-1,2-7,8-acridylcarbonsäure-9,



β -Naphthyl-1-benzo-4,5-isatin wurde in alkoholischer Aufschlammung mit Natriumäthylat zum Sieden erhitzt. Die beim Ansäuern mit verdünnter Salzsäure sich abscheidenden hellgelben Flocken schmelzen, rasch erhitzt, unter Gasentwicklung bei 232°¹⁾, wobei unter Abspaltung von Kohlensäure Dibenzo-1,2-7,8-acridin entsteht.

0,8812 g Subst.: 13,5 ccm N (10°, 748 mm).

$C_{22}H_{13}O_2N$ (323) Ber. N 4,38 Gef. N 4,17

Nicht in Wasser, Äther und Alkohol, sehr schwer in Xylol und Eisessig löslich.

¹⁾ Ber. 58, 1960 (1925) wird der Schmelzpunkt zu 260°, Chem. Zentralbl. 1927, II, 1090 zu 240° angegeben.

Bei einem Versuch, Dibenzo-1,2-7,8-acridylcarbonsäure-9 aus Nitrobenzol umzukristallisieren, wurden beim Behandeln der Ausscheidung mit Alkohol neben Dibenzo-1,2-7,8-acridin vom Schmp. 217° gelbe feine Nadelchen erhalten, die bei 300° noch nicht schmelzen und untersucht werden müssen.

Das Natriumsalz der Dibenzo-1,2-7,8-acridylcarbonsäure-9 fiel beim Erkalten der heißen Lösung von β -Naphthyl-1-benzo-4,5-isatin in überschüssiger Natronlauge in Form von blaßgelben Nadelchen aus, die vorsichtig mit Alkohol gewaschen wurden.

0,2383 g Subst.: 0,0472 g Na_2SO_4 .

$\text{C}_{22}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{NNa}$ (345) Ber. Na 6,66 Gef. Na 6,41

Mitteilung aus dem Chem.-technolog. Institut der Universität Belgrad

Zur Darstellung von 4-Nitro-naphthalin-1-sulfochlorid

Von W. Brunetti

(Eingegangen am 22. Juni 1930)

Cleve¹⁾ hat beim Nitrieren von α -Naphthalin-sulfonsäure in kleinen Mengen als Nebenprodukt die 1-Nitro-naphthalin-4-sulfonsäure erhalten, die beim Behandeln mit PCl_5 das 1-Nitro-naphthalin-4-sulfochlorid lieferte. Erdmann²⁾ nitrierte das α -Naphthalin-sulfochlorid, konnte aber trotz eifriger Bemühungen das Chlorid der p-Nitro-naphthalin-sulfonsäure nicht entdecken.

Ganz rein und völlig frei von Isomeren erhält man dieses Chlorid jedoch, wenn man, vom 4-Nitro-1-amino-naphthalin ausgehend, daraus zuerst nach der eleganten Methode von Gattermann³⁾ die 4-Nitro-naphthalin-1-sulfinsäure darstellt und diese dann durch Behandeln mit Chlor in 4-Nitro-naphthalin-1-sulfochlorid überführt.

Die als Zwischenprodukt entstehende 4-Nitro-naphthalin-1-sulfinsäure ist eine von den 14 theoretisch möglichen Isomeren, von denen bis jetzt nur die peri-Nitro-naphthalin-1-sulfinsäure von Erdmann⁴⁾ beschrieben worden ist.

Das für die vorliegende Arbeit erforderliche p-Nitro-naphthylamin wurde nach der Vorschrift von E. Lellmann und A. Remy⁵⁾ dargestellt. Die Nitrierung des acetylierten α -Naphthylamins wurde bei 30—32° ausgeführt. Das hierbei resultierende Gemisch von o- und p-Verbindung wurde nach E. Lellmann⁶⁾ verseift und dann nach Meisenheimer und

¹⁾ Ber. 23, 953 (1890).

²⁾ Ann. Chem. 275, 250 (1893).

³⁾ Ber. 32, 1186 (1899).

⁴⁾ Ann. Chem. 275, 305 (1893).

⁵⁾ Ber. 19, 796 (1886).

⁶⁾ Ber. 20, 892 (1887).

Patzig¹⁾ das p-Nitro-naphthylamin von o-Nitro-acetnaphthalid getrennt.

Beschreibung der Versuche

4-Nitro-naphthalin-1-sulfinsäure, $C_{10}H_7O_4NS$

18 g 4-Nitro-1-naphthylamin wurden in einer Mischung von 40 g konz. HCl und 150 g Wasser suspendiert und unter Eiskühlung (Einwurf von Eisstücken) mit einer Lösung von 9 g Natriumnitrit in 50 g Wasser bis zum Eintritt der Jodkaliumstärke in Reaktion versetzt. Die so erhaltene Diazolösung ließ man aus einem Tropftrichter in eine nicht abgekühlte, gesättigte Lösung von schwefliger Säure in Wasser (250 ccm), die mit etwa 80 g Kupferposte versetzt war und mit Hilfe einer Turbine gut umgerührt wurde, einfließen. Während der Reaktion wird das durch die lebhaftere N-Entwicklung mitgerissene Schwefeldioxyd durch fortdauerndes Einleiten immer wieder ergänzt.

Die entstandene Sulfinsäure befindet sich der Hauptsache nach in dem Niederschlag. Zu ihrer Gewinnung filtriert man das Reaktionsgemisch. Der Niederschlag wird mit etwas Wasser nachgewaschen und auf dem Wasserbade rasch mit wäßrigem Ammoniak behandelt, und der filtrierte Auszug dann allmählich in kalte konz. Salzsäure eingegossen. Die Sulfinsäure scheidet sich dabei in hellgelben Flocken aus. Aus dem Filtrat und

¹⁾ Ber. 39, 2541 (1900); vgl. auch Morgan u. Mickleitwait, Journ. Chem. Soc. London 87, 928 (Chem. Zentralbl. 1905, II, 320). — Anmerkung. Meisenheimer und Patzig scheiden aus dem Reaktionsgemisch mit Benzol noch eine weitere Menge der Nitroverbindung aus. Bei näherer Untersuchung dieser Ausscheidung konnte ich feststellen, daß sie aus reiner o-Verbindung bestand. Die p-Verbindung scheidet sich, da schwerer löslich, schon beim Nitrieren vollständig aus. Es scheint, daß beim Nitrieren sich zuerst die p-Verbindung bildet und erst nach einer gewissen Zeit die o-Verbindung, denn unter dem Mikroskop konnte ich beobachten, daß die Krystalle der p-Verbindung, die sich aus dem Reaktionsgemisch zuerst abscheiden, sich nach kurzer Zeit plötzlich spalten und in die gelben Nadeln der o-Verbindung umwandeln. Wahrscheinlich geht also die Nitrogruppe zunächst in p-Stellung, wandert dann aber zum Teil in die o-Stellung, und zwar bis ein Gleichgewichtszustand eintritt, bei dem das Verhältnis zwischen den beiden Isomeren konstant wird. Tatsächlich konnte auch festgestellt werden, daß beim Nitrieren nach der oben angegebenen Methode stets ein Gemisch von gleichen Teilen der o- und p-Verbindung erhalten wird.

dem Waschwasser kann man nach der Methode von J. Thomas¹⁾ noch etwas Sulfinsäure als Eisensalz gewinnen.

Die 4-Nitro-naphthalin-1-sulfinsäure ist leicht löslich, in Alkohol, Äther, Essigester, Eisessig, Aceton, schwer löslich in Chloroform und Benzol. Aus warmem Wasser krystallisiert sie in schönen gelben Nadeln. Schmp. 131° (unkorr.)

0,2456 g Subst.: 0,2396 g BaSO₄

C₁₀H₇O₄NS Ber. S 13,52 Gef. S 13,40

4-Nitro-naphthalin-1-sulfochlorid, C₁₀H₆O₄NCIS

12 g 4-Nitro-naphthalin-1-sulfinsäure werden in einer Lösung von 5 g KOH und 110 ccm Wasser gelöst und in die neutral reagierende Flüssigkeit ein rascher Chlorstrom²⁾ (aus 50 g Kaliumpermanganat und 300 ccm Salzsäure entwickelt) bei etwa 30° eingeleitet. Durch fortwährendes Schütteln der Lösung sorgt man für gute Mischung. Das Chlor, von welchem ein großer Teil entweicht, muß immer in Überschuß vorhanden sein. Die anfangs klare Flüssigkeit trübt sich dann alsbald, und es scheidet sich ein körniger, rotbrauner Niederschlag aus. Derselbe wurde in heißem Chloroform gelöst (1:6) und in einer Krystallisierschale freiwillig verdunsten gelassen, wobei sich der 4-Nitro-naphthalin-1-sulfochlorid in langen Nadeln ausscheidet, die auf der Nutsche abgesaugt und mit etwas kaltem Chloroform nachgewaschen wurden.

Die aus Benzol umgelösten Krystalle besitzen den Schmp. 99° (unkorr.), den auch Cleve³⁾ angibt.

0,2624 g Subst.: 0,2257 g BaSO₄. — Subst.: 0,1362 g AgCl.

C₁₀H₆O₄ NCIS Ber. Cl 13,07 S 11,82
Gef. „ 12,84 „ 11,81

Orientierende Versuche ergaben, daß sich das p-Nitro-naphthalin-1-sulfochlorid mit aromatischen Aminen (Anilin, p-Toluidin, p-Phenylendiamin, α-Naphthylamin) und Aminosäuren glatt kondensiert.

¹⁾ Journ. chem. Soc. London 95, 342—345 (1909)

²⁾ Analog der Darstellung von o-Toluol-sulfochlorid nach F. Ullmann u. A. Lehmer, Ber. 38, 782 (1905).

³⁾ Ber. 23, 958 (1890)

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn

Die Stellung von Beryllium und Magnesium im periodischen System der Elemente

Von Paul Pfeiffer, Theodor Fleitmann u. Rudolf Hansen

(Eingegangen am 4. August 1930)

Schon seit Jahrzehnten wird immer wieder die Frage erörtert, ob in der langperiodischen Form des natürlichen Systems der Elemente Beryllium und Magnesium zweckmäßiger zur Zink- oder zur Calciumfamilie gerechnet werden, ob man also die Reihe

Be	Mg	Zn	Cd	Hg
----	----	----	----	----

oder aber besser

Be	Mg	Ca	Sr	Ba
----	----	----	----	----

bildet.

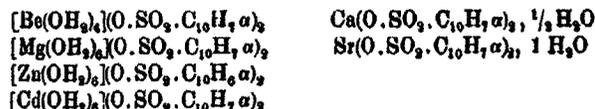
Eine Einigung über diese Frage ist auch heute noch nicht erzielt, so daß es berechtigt erscheint, neues experimentelles Material beizubringen.

Die vorliegende Mitteilung enthält das Ergebnis einer kleinen, experimentellen Untersuchung, welche die Stellung des Berylliums und Magnesiums im periodischen System vom komplexchemischen Standpunkt aus beleuchtet.

Als besonders geeignet für unseren Zweck haben sich die wasserhaltigen und ammoniakalischen Metallsalze aromatischer Sulfonsäuren erwiesen, die, soweit sie schon von anderer Seite beschrieben worden sind, erneut dargestellt und analysiert wurden, um so ein gut vergleichbares Material in den Händen zu haben.

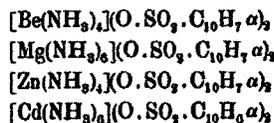
Von der α -Naphthalinsulfonsäure leiten sich die folgenden, bei Zimmertemperatur beständigen Metallsalzhhydrate des Berylliums, Magnesiums, Zinks, Cadmiums, Calciums¹⁾ und Strontiums ab:

¹⁾ In der Literatur ist ein Dihydrat beschrieben (Beilstein, Aufl. IV, Bd. XI, S. 156.



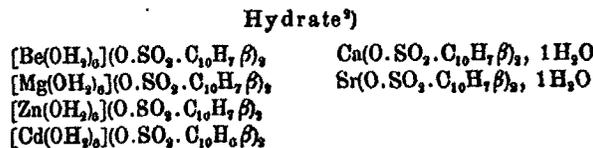
Wie man sieht, schließen sich Beryllium und Magnesium in ihren Hydraten, die zu den Einlagerungsverbindungen zu rechnen sind, ganz dem Zink und Cadmium an, während Calcium und Strontium, deren Salze nur einen geringen Wassergehalt besitzen, abseits stehen.

Die gleiche Gruppierung der Metalle ergibt sich aus der Zusammensetzung der zugehörigen Ammoniakate; sie entstehen beim Überleiten von trockenem Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur über die wasserfreien Salze. Während das wasserfreie Calcium- und das wasserfreie Strontiumsalz überhaupt kein Ammoniak addieren, gehen die Salze von Beryllium, Magnesium, Zink und Cadmium in die folgenden Ammoniakate über:



Dieser Unterschied im Verhalten beider Salzreihen ist um so charakteristischer, als nach Goldschmidt Calcium und Cadmium fast den gleichen Ionenradius haben. Recht interessant ist auch der Befund, daß in den vier Ammoniakaten die Metalle alternierend 4- und 6-zählig sind.¹⁾

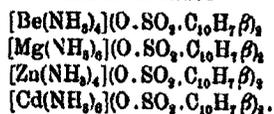
Ganz analog liegen die Verhältnisse bei den Salzen der β -Naphthalinsulfonsäure:



¹⁾ Die Hydroxyde von Be, Mg, Zn und Cd zeigen gegen Alkali ebenfalls ein alternierendes Verhalten. $\text{Be}(\text{OH})_2$ und $\text{Zn}(\text{OH})_2$ sind im Gegensatz zu $\text{Mg}(\text{OH})_2$ und $\text{Cd}(\text{OH})_2$ in wässrigem Alkali löslich.

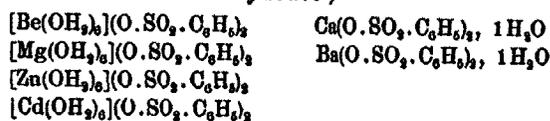
²⁾ Über die Zusammensetzung der Hydrate von Mg, Zn, Cd und Sr vgl. auch Ephraim u. Pfister, Helv. VIII, S. 229; für das Hydrat des Zinksalzes gibt Ephraim vier Moleküle Wasser an.

Ammoniakate

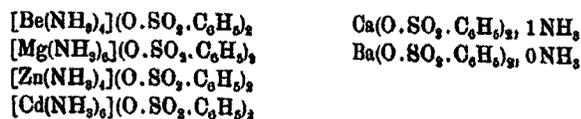


Wiederum stellen sich Beryllium und Magnesium ganz dem Zink und Cadmium an die Seite, zeigen aber keine Beziehungen zum Calcium und Strontium, deren β -Naphthalinsulfonate nur Monohydrate geben und kein Ammoniak addieren; wiederum finden wir auch hier, daß sich in den Ammoniakaten Beryllium und Zink (Zähligkeit 4) und Magnesium und Cadmium (Zähligkeit 6) koordinativ entsprechen.

Sehen wir davon ab, daß wasserfreies Calciumbenzolsulfonat ein Molekül Ammoniak addiert, so bieten die Hydrate und Ammoniakate der Benzolsulfonsäure nichts wesentlich Neues.

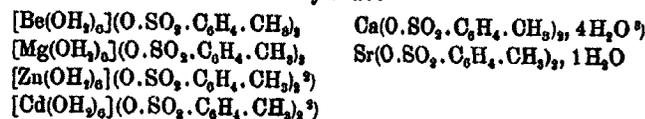
Hydrate¹⁾

Ammoniakate



Auch die p-Toluolsulfonate zeigen prinzipiell das gleiche Bild. Nur daß hier das Calciumsalz ein Tetrahydrat und ein Diammoniakat gibt.

Hydrate

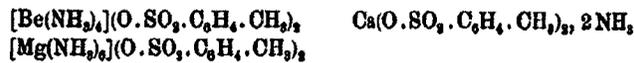


¹⁾ Die Hydrate von Mg, Zn, Cd, Ca und Ba sind auch schon von anderer Seite beschrieben worden; vgl. Beilstein, Aufl. IV, Bd. XI, S. 28; Ephraim gibt für das Cadmiumsalz 7 Moleküle H₂O an.

²⁾ Über die Darstellung dieser Salze vgl. Beilstein, Aufl. IV, Bd. XI, S. 99.

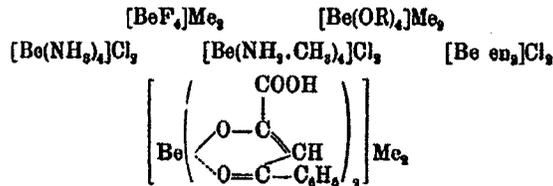
³⁾ Vgl. hierzu auch Beilstein, a. a. O.

Ammoniakate

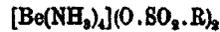


Die von uns neu dargestellten Berylliumsalze drängen von selbst die Frage nach der koordinativen Wertigkeit dieses Metalls auf.

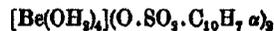
Beryllium, dem sich in der ersten kleinen Periode des natürlichen Systems der Elemente Bor, Kohlenstoff und Stickstoff anschließen, hat wie diese im allgemeinen die Koordinationszahl 4. Das zeigen ohne weiteres die folgenden ganz verschiedenartigen Verbindungen:



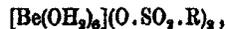
Die gleiche Koordinationszahl 4 kommt dem Beryllium auch in unseren Ammoniakaten der Berylliumsulfonate zu, die ganz allgemein der Formel:



entsprechen. Auch das Hydrat des Beryllium- α -naphthalinsulfonats gehört dem gleichen Vierertypus an:



Dagegen enthalten die Berylliumsalze der β -Naphthalinsulfonsäure, der Benzolsulfonsäure und der p-Toluolsulfonsäure je sechs Moleküle Wasser, sind also Hexaquisalze der Formel:



ganz in Analogie mit den Magnesium-, Zink- und Cadmiumsalzen der Reihe, denen sich noch, wie vor allem Ephraim gezeigt hat¹⁾, in der ersten großen Periode der Elemente die Salze der Metalle Cu, Ni, Co, Fe und Mn anschließen. Wir haben also die folgende lückenlose Reihe von Metallen, deren Sulfonate Hexaquisalze geben²⁾:

¹⁾ Vgl. auch den experimentellen Teil.

²⁾ Sehen wir vom Beryllium ab, so sind es dieselben Elemente, welche Doppelvitriole der Formel $[\text{Me}^{\text{II}}(\text{OH}_2)_6](\text{SO}_4)_2 \cdot \text{Me}^{\text{I}}$ geben.

					Be
					Mg
Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
					Cd

Koordinativ sechs-wertiges Beryllium ist sonst noch nicht mit Sicherheit bekannt. Daß diese Zahl trotz des recht kleinen Atomvolumens des Berylliums hier auftritt, wird wohl in erster Linie durch die Weiträumigkeit der Sulfonsäurereste verursacht¹⁾; diese hüllen im Krystallgitter die Berylliumatome in relativ großem Abstand ein und bilden so einen Hohlraum, in welchem Platz für eine größere Zahl von Wasserstoffmolekülen ist.

Bei der Borwolframsäure, $[\text{BO}_6(\text{WO}_3)_2]\text{H}_9$, ist die anomal hohe Zähligkeit sechs des Zentralatoms wohl auf ähnliche Ursachen zurückzuführen.

Die in der Zusammensetzung unserer wasser- und ammoniakhaltigen Sulfonate recht scharf zum Ausdruck kommende Zugehörigkeit des Berylliums und Magnesiums zur Zinkfamilie finden wir auch bei zahlreichen sonstigen Molekülverbindungen dieser Metalle wieder. Man braucht ja nur an die Sulfate:



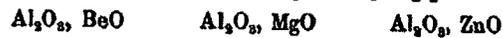
an die Doppelsulfate:



an die Doppelnitrate:



und an die Doppeloxyde der Spinellgruppe:

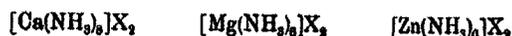


zu erinnern, um dieses klar zu erkennen.

Hiermit steht auch in bester Übereinstimmung, daß sich vom Beryllium, Magnesium, Zink und Cadmium zahlreiche Doppelhalogenide ableiten, daß solche aber beim Calcium, Strontium und Barium fast völlig fehlen, und daß gerade Magnesium und Zink, nicht aber Calcium, Strontium und Barium ausgesprochene Tendenz zur Bildung innerer Komplexsalze der Brenzcatechin- und Porphyrinreihe haben.

¹⁾ Vgl. hierzu vor allem Fr. Ephraim, Ber. 51, 644 (1918).

Fügen wir noch hinzu, daß in den Ammoniakaten der Halogenide MeX_2 Calcium, Strontium und Barium 8-zählig sind, Magnesium und Zink aber die 6-Zähligkeit bevorzugen,



daß nur die Erdalkalimetalle tieffarbige Verbindungen mit Ammoniak geben, entsprechende Verbindungen aber beim Beryllium, Magnesium, Zink und Cadmium fehlen, so müssen wir unbedingt zu dem Schluß kommen, daß sich Beryllium und Magnesium in bezug auf die Größe der Koordinationszahlen, wie auch in bezug auf die Größe und Natur der Restaffinitäten in ganz überwiegendem Maße dem Zink und Cadmium anschließen¹⁾ und mit ihnen eine natürliche Elementenfamilie von einheitlich geschlossenem Charakter bilden.

Daß auch im sonstigen chemischen und physikalischen Verhalten enge Beziehungen zwischen Beryllium, Magnesium, Zink und Cadmium bestehen, erkennen wir z. B. daran, daß diese vier Elemente, im Gegensatz zum Calcium, Strontium und Barium, keine salzartigen Hydride geben, daß sich ihre Hydroxyde gegenüber denen der Calciumfamilie durch eine abnorm geringe Löslichkeit in Wasser auszeichnen, daß die Schmelzpunkte der Metalle vom Beryllium über Magnesium und Zink zum Quecksilber regelmäßig abfallen, daß Beryllium, Magnesium, Zink und Cadmium hexagonal, Calcium, Strontium und Barium aber kubisch kristallisieren usw.

Demgegenüber finden wir selbstverständlich auch Eigenschaften beim Beryllium und Magnesium, die sie mit Calcium, Strontium und Barium teilen. So geben sie ebenso leicht wie die letzteren Nitride der allgemeinen Formel Me_3N_2 , die zwar auch beim Zink und Cadmium vorkommen, sich aber hier schwieriger bilden; auch in der Größe der Verbrennungswärmen stehen Beryllium und Magnesium den Calciumelementen näher als den Zinkelementen usw.

Keinen systematischen Wert möchte ich der Tatsache beimesen, daß Beryllium und Magnesium ebenso wie Calcium, Strontium und Barium, aber im Gegensatz zum Zink, Cadmium

¹⁾ Daß auch beim Magnesium und Calcium übereinstimmende Typen existieren (vgl. z. B. $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ und $CaCl_2 \cdot 6H_2O$) widerspricht dieser Behauptung nicht.

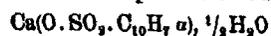
und Quecksilber, zu den Leichtmetallen gehören; denn zwischen Bor und Aluminium einerseits und Gallium, Indium und Thallium andererseits findet man ebenfalls einen ganz erheblichen Sprung in der Dichte, trotzdem aber sind bisher stets Bor und Aluminium dem Gallium, Indium und Thallium zugeordnet worden.

Zusammenfassend können wir sagen, daß es am zweckmäßigsten erscheint, im langperiodischen System der Elemente Beryllium und Magnesium dem Zink und Cadmium zuzuordnen, da das koordinations-theoretische Verhalten dieser vier Elemente weitgehend übereinstimmt und auch sonst zahlreiche Parallelen existieren.

Versuchstell ¹⁾

a) Calciumsalze

1. Calcium- α -naphthalinsulfonat,



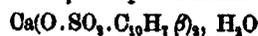
Man versetzt eine Lösung von 1 Teil Natrium- α -naphthalinsulfonat in 15 Teilen Wasser mit einer konz. wäßrigen Lösung der berechneten Menge Bariumchlorid, filtriert das gebildete Barium- α -naphthalinsulfonat ab, krystallisiert es aus heißem Wasser um und versetzt seine heiße, wäßrige Lösung mit der berechneten Menge $n/10\text{-H}_2\text{SO}_4$. Dann filtriert man wieder ab, prüft die Lösung auf Ba^{++} - und SO_4^{--} -Ionen, gibt in der Wärme einen Überschuß an Calciumcarbonat hinzu, filtriert wiederum und engt das Filtrat zur Krystallisation ein. Schöne, farblose, in Wasser leicht lösliche Blättchen, die an der Luft getrocknet werden.

1,0082 g lufttrockenes Salz gaben bei 130° einen Gewichtsverlust von 0,0184 g H_2O .

Ber. H_2O 1,94 Gef. H_2O 1,88

Das wasserfreie Salz nimmt bei gewöhnlicher Temperatur kein Ammoniak auf.

¹⁾ Die Angaben über Zink- und Cadmiumsalze sind vor kurzem im anderen Zusammenhang in der Z. f. anorg. u. allg. Chem. veröffentlicht worden.

2. Calcium- β -naphthalinsulfonat,

Die Darstellung dieses Salzes entspricht ganz der des Calciumsalzes der α -Reihe. Schöne, farblose, in Wasser lösliche Blättchen, die auf Ton an der Luft getrocknet werden.

1,0396 g Substanz gaben bei 130° einen Gewichtsverlust von 0,0372 g H_2O . — 0,5480 g Subst.: 0,0646 g CaO .

Ber. Ca	8,48	H_2O	8,81
Gef. „	8,50	„	8,58

Das wasserfreie Salz gibt beim Überleiten von trockenem Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur kein Ammoniakat.

3. Calcium-benzolsulfonat¹⁾,

Zur Darstellung dieses Salzes setzt man das Bariumbenzolsulfonat mit Schwefelsäure um und neutralisiert die freie Benzolsulfonsäure mit Calciumcarbonat. Farblose, in Wasser leicht lösliche Blättchen, die an der Luft getrocknet werden.

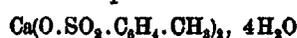
0,4734 g Substanz gaben bei 130° einen Gewichtsverlust von 0,0288 g H_2O .

Ber. H_2O	4,84	Gef. H_2O	5,08
---------------------------	------	---------------------------	------

Leitet man über das wasserfreie Salz bei gewöhnlicher Temperatur trockenes Ammoniak, so bildet sich ein Monoammoniakat.

1,7486 g Subst. nahmen 0,0878 g Ammoniak auf.

Ber. NH_3 -Gehalt	4,58	Gef. NH_3 -Gehalt	4,79
----------------------------	------	----------------------------	------

4. Calcium-p-toluolsulfonat²⁾,

Die Darstellung dieses Salzes entspricht ganz der des Calciumsalzes der Benzolsulfonsäure. Farblose, in Wasser leicht lösliche Blättchen, die an der Luft getrocknet werden.

0,5546 g Substanz gaben bei 130° einen Gewichtsverlust von 0,0864 g H_2O .

Ber. H_2O	15,87	Gef. H_2O	15,58
---------------------------	-------	---------------------------	-------

¹⁾ Vgl. auch Fr. Ephraim u. A. Pfister, Helv. 8, 281 (1925).

²⁾ P. Claesson u. K. Wallin, Ber. 12, 1851 (1879).

Beim Überleiten von trockenem Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur über das wasserfreie Salz entsteht ein Diammoniakat.

1,4142 g wasserfreies Salz nahmen 0,1806 g Ammoniak auf.

Ber. NH_3 -Gehalt 8,18 Gef. NH_3 -Gehalt 8,45

b) Strontiumsälze

1. Strontium- α -naphthalinsulfonat,



Man versetzt eine Lösung von 1 Teil Natrium- α -naphthalinsulfonat in 15 Teilen Wasser mit der berechneten Menge Strontiumchlorid, gelöst in wenig Wasser; es fällt dann ein farbloser Krystallbrei aus, der filtriert und aus heißem Wasser umkrystallisiert wird. Farblose Blättchen, die in kaltem Wasser schwer löslich sind.

1,1946 g Substanz zeigten bei 180° einen Gewichtsverlust von 0,0424 g H_2O .

Ber. H_2O 3,46

Gef. H_2O 3,55

Das wasserfreie Strontiumsals addiert kein Ammoniak.

2. Strontiumsals- β -naphthalinsulfonat¹⁾,



Die Darstellung dieses Salzes entspricht der des Strontiumsalses der α -Reihe. Farblose Blättchen, die in kaltem Wasser wenig löslich sind.

1,3258 g Substanz zeigten bei 180° einen Gewichtsverlust von 0,0470 g H_2O .

Ber. H_2O 3,46

Gef. H_2O 3,54

Das wasserfreie Salz gibt beim Überleiten von Ammoniak kein Additionsprodukt.

3. Strontium-p-toluolsulfonat,



Man löst 8 g p-Toluol-sulfonsäure in 200 ccm Wasser, kocht mit einem Überschuß von Strontiumcarbonat, filtriert und

¹⁾ Vgl. auch Fr. Ephraim u. A. Pfister, Helv. VIII, 284 [1925].

dampft zur Krystallisation ein. Farblose, in Wasser leicht lösliche Krystalle.

1,2046 g Substanz zeigten bei 130° einen Gewichtsverlust von 0,0496 g H₂O.

Ber. H₂O 4,02 Gef. H₂O 4,12

c) Bariumsalz

1. Barium-benzolsulfonat¹⁾,



Wird ganz entsprechend dem Strontiumsalz der p-Toluolsulfonsäure dargestellt. Farblose Blättchen.

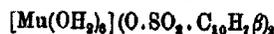
0,4846 g Substanz gaben bei 130° einen Gewichtsverlust von 0,0201 g H₂O.

Ber. H₂O 3,88 Gef. H₂O 4,15

Das wasserfreie Salz addiert bei gewöhnlicher Temperatur kein Ammoniak.

d) Mangansalz

1. Hexaquo-mangan-β-naphthalinsulfonat²⁾,



Man versetzt eine Lösung von 1 Teil Natrium-β-naphthalinsulfonat in 20 Teilen Wasser mit einer konz. wäßrigen Lösung der berechneten Menge Mangansulfat, filtriert den Niederschlag ab und krystallisiert ihn aus heißem Wasser um. Farblose Blättchen, die in kaltem Wasser wenig, in heißem besser löslich sind.

1,0164 g Substanz gaben bei 130° einen Gewichtsverlust von 0,1902 g H₂O.

Ber. H₂O 18,78 Gef. H₂O 18,72

Leitet man über das wasserfreie Mangansalz bei gewöhnlicher Temperatur trockenes Ammoniak, so bildet sich glatt das Hexammoniakat der Reihe.

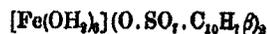
1,5406 g wasserfreies Salz nahmen 0,8276 g NH₃ auf.

Ber. NH₃-Gehalt 17,86 Gef. NH₃-Gehalt 17,54

¹⁾ A. Freund, Ann. Chem. 120, 80 (1891).

²⁾ Vgl. auch Fr. Ephraim, Ber. 51, 666 [1918].

e) Eisensalz

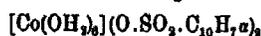
1. Hexaquo-eisen-2- β -naphthalinsulfonat¹⁾,

Eine Lösung von 1 Teil Natrium- β -naphthalinsulfonat in 20 Teilen Wasser wird mit der berechneten Menge Ferroammoniumsulfat, gelöst in wenig Wasser, versetzt, der Niederschlag filtriert und aus heißem, ausgekochtem Wasser unter Durchleiten von Kohlendioxyd umkrystallisiert. Farblose Blättchen, die in kaltem Wasser wenig löslich sind; im trockenen Zustand ist das Salz bei gewöhnlicher Temperatur längere Zeit luftbeständig.

0,8086 g Substanz gaben bei 130° einen Gewichtsverlust von 0,1526 g.
— 0,5216 g Substanz: 0,0728 g Fe_2O_3 .

Ber. Fe 9,89	H_2O 18,69
Gef. „ 9,70	„ 18,87

f) Kobaltsalze.

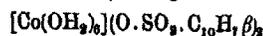
1. Hexaquo-kobalt- α -naphthalinsulfonat²⁾,

Entsteht durch Umsatz des Natriumsalzes der Reihe in wäßriger Lösung mit Kobaltsulfat. Umkrystallisieren des Niederschlags aus heißem Wasser. Kleine, hellrosafarbene Blättchen, die in kaltem Wasser wenig löslich sind. Trocknen auf Ton an der Luft.

1,0156 g Substanz gaben bei 130° einen Gewichtsverlust von 0,1876 g H_2O .

Ber. H_2O 18,50	Gef. H_2O 18,47
---------------------------------	---------------------------------

Das wasserfreie Salz ist schwach bläulichrosa gefärbt.

2. Hexaquo-kobalt- β -naphthalinsulfonat³⁾,

Die Darstellung dieses Salzes entspricht der des Kobaltsalzes der α -Reihe. Aus heißem Wasser umkrystallisiert: Kleine, schimmernde, hellrosafarbene Blättchen, die in kaltem Wasser schwer löslich sind.

¹⁾ Vgl. auch Fr. Ephraim, Ber. 51, 666 [1918].

²⁾ Vgl. auch H. E. Fierz, Helv. III, 317 [1920].

³⁾ Vgl. auch Fr. Ephraim, Ber. 51, 665 [1918].

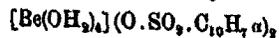
1,0898 g Substanz gaben bei 130° einen Gewichtsverlust von 0,1940 g H₂O.

Ber. H₂O 18,80 Gef. H₂O 18,66

Das wasserfreie Salz ist schwach bläulichrosa gefärbt.

g) Berylliumsalze

1. Tetraquo-beryllium- α -naphthalinsulfonat,



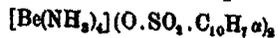
Man stellt zunächst aus dem Natriumsalz der α -Naphthalinsulfonsäure das Bariumsalz der Reihe dar, löst dieses in Wasser und versetzt die Lösung mit der berechneten Menge Berylliumsulfat. Man filtriert ab, prüft das Filtrat auf Ba⁺⁺- und $\text{SO}_4^{\bar{2}}$ -Ionen und dampft zur Krystallisation ein. Farblose, in Wasser äußerst leicht lösliche Krystalle, die aber nicht hygroskopisch sind.

0,8242, 0,5466 g Substanz gaben bei 140° einen Gewichtsverlust von 0,0478, 0,0779 g.¹⁾

— 4,570 mg Subst.: 8,120 mg CO₂, 1,82 mg H₂O. — 0,4887 g Subst.: 0,0275 g BeO (NH₃-Methode). — 0,4578 g Subst.: 0,0258 g BeO (Abrauchen mit H₂SO₄).

Ber. Be 1,84	C 48,48	H 4,48	H ₂ O 14,54
Gef. „ 2,04, 2,04	„ 48,46	„ 4,46	„ 14,59, 14,25

2. Tetrammin-beryllium- α -naphthalinsulfonat,

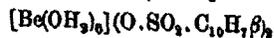


1,0974 g wasserfreies Salz nahmen im trockenen Ammoniakstrom bei gewöhnlicher Temperatur 0,1808 g NH₃ auf.

0,8767 g wasserfreies Salz nahmen im Ammoniakstrom bei gewöhnlicher Temperatur 0,1588 g NH₃ auf; nach dem Überleiten von trockener Luft betrug die Zunahme noch 0,1400 g.²⁾

Ber. NH₃-Gehalt 18,85 Gef. NH₃-Gehalt 14,15, 18,77

3. Hexaquo-beryllium- β -naphthalinsulfonat,



Man setzt Barium- β -naphthalinsulfonat in wässriger Aufschlammung mit der berechneten Menge Berylliumsulfat um,

¹⁾ Diese Substanzprobe wurde durch langsames Verdunsten der wässrigen Lösung bei Zimmertemperatur erhalten.

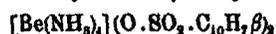
²⁾ Vor dem Überleiten von Luft betrug bei diesem Präparat der NH₃-Gehalt etwa 4¹/₂ Moleküle.

prüft das Filtrat auf Ba^{++} - und SO_4^{--} -Ionen und dampft bei Abwesenheit derselben zur Krystallisation ein. Kleine, farblose, in Wasser äußerst leicht lösliche Krystalle, die schon bei 150° zu schmelzen beginnen.

0,8880 g Subst. gaben beim Erhitzen auf 135° einen Gewichtsverlust von 0,1762 g H_2O . — 1,0064 g Subst. gaben beim Erhitzen auf 145° einen Gewichtsverlust von 0,2030 g H_2O . — 2,0000 g Subst.: 0,1012 g BeO. — 0,2026 g Subst.: 0,1760 g BaSO_4 . — 4,597 mg Subst.: 7,480 mg CO_2 , 2,10 mg H_2O .

Ber. Be	1,72	S	12,08	C	45,19	H	4,98	H_2O	20,84
Gef. „	1,83	„	11,98	„	44,88	„	5,11	„	19,84, 20,20

4. Tetrammin-beryllium- β -naphthalinsulfonat,



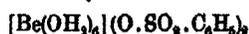
0,7081 g wasserfreies Beryllium - β - naphthalinsulfonat nahmen beim Überleiten von trockenem Ammoniak 0,1100 g NH_3 auf.

Ber. NH_3 -Gehalt 13,85 Gef. NH_3 -Gehalt 13,45

Nach dem Überleiten von trockener Luft bis zur Gewichtskonstanz betrug der NH_3 -Gehalt noch 12,78 %.

0,9420 g wasserfreies Salz nahmen beim Überleiten von Ammoniak 0,1476 g NH_3 auf. Gef. 13,51 % NH_3 -Gehalt.

5. Hexaquo-beryllium-benzolsulfonat,



Man setzt das Bariumsalz der Benzolsulfonsäure in wäßriger Lösung mit der berechneten Menge Berylliumsulfat um und verfährt im übrigen wie bei den vorhergehenden Salzen. In Wasser äußerst leicht lösliche, hygroskopische Krystalle, die schon bei 60° zu schmelzen beginnen. Man trocknet zwischen Filtrierpapier.

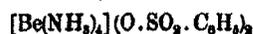
0,4131 g Substanz verloren beim vorsichtigen Erhitzen, schließlich auf 160° , 0,1026 g H_2O .

2,7424 g Substanz gaben im Hochvakuum neben Phosphor-pentoxyd beim Erhitzen von 50° aufwärts bis 95° einen Gewichtsverlust von 0,6802 g.

1,3324 g Subst.: 0,0854 g BeO.

Ber. Be	2,11	H_2O	25,08
Gef. „	2,32	„	24,84, 24,81

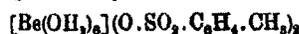
6. Tetrammin-beryllium-benzolsulfonat,



2,0718 g wasserfreies Berylliumbenzolsulfonat nahmen beim Überleiten von trockenem Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur 0,4500 g NH_3 auf.

Ber. NH_3 -Gehalt 17,39 Gef. NH_3 -Gehalt 17,84

7. Hexaquo-beryllium-toluolsulfonat,



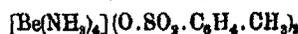
Die Darstellung dieses Salzes entspricht ganz der der übrigen Salze der Reihe. Farblose, in Wasser äußerst leicht lösliche Krystalle, die bei 110° zu schmelzen beginnen.

Probe I. 0,8347 g Subst. gaben beim Erhitzen bis 160° einen Gewichtsverlust von 0,1923 g. — 0,4992 g Subst.: 0,0293 g BeO .

Probe II. 1,7868 g Subst. gaben beim Erhitzen im Hochvakuum von 80° bis auf 100° einen Gewichtsverlust von 0,4024 g. — 0,6870 g Subst.: 0,0372 g BeO .

Ber. Be	1,98	H_2O	23,54
Gef. „	2,12, 1,96	„	23,02, 23,17

8. Tetrammin-beryllium-p-toluolsulfonat,

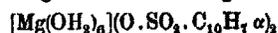


0,5748 g wasserfreies Beryllium-toluolsulfonat nahmen im trockenen Ammoniakstrom bei gewöhnlicher Temperatur 0,1151 g NH_3 auf.

1,3390 g wasserfreies Beryllium-toluolsulfonat nahmen im trockenen Ammoniakstrom bei gewöhnlicher Temperatur 0,2624 g NH_3 auf.

Ber. NH_3 -Gehalt 18,24 Gef. NH_3 -Gehalt 16,68, 16,89

h) Magnesiumsalze

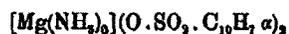
1. Hexaquo-magnesium- α -naphthalinsulfonat,

Man fällt eine wäßrige Lösung des Natriumsalzes der Reihe mit einer konz. wäßrigen Lösung von Magnesiumsulfat, filtriert den Niederschlag ab und krystallisiert ihn aus heißem Wasser um. Farblose, kleine Blättchen, die in kaltem Wasser schwer löslich sind.

0,2128 g Subst. zeigten im Vakuum neben Phosphorpentoxyd bei 120° einen Gewichtsverlust von 0,0407 g H₂O. — 0,6593 g Subst. zeigten im Vakuum bei 110° einen Gewichtsverlust von 0,1236 g H₂O. — 1,0978 g Subst. zeigten bei 130° einen Gewichtsverlust von 0,2144 g H₂O.

Ber. H₂O 19,72 Gef. H₂O 19,69, 19,83, 19,58.

2. Hexamin-magnesium- α -naphthalinsulfonat,

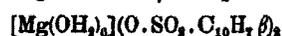


0,5095 g wasserfreies Magnesium- α -naphthalinsulfonat nahmen bei gewöhnlicher Temperatur im Ammoniakstrom 0,1153 g NH₃ auf.

0,8700 g wasserfreies Magnesium- α -naphthalinsulfonat nahmen bei gewöhnlicher Temperatur im Ammoniakstrom 0,1984 g NH₃ auf.

Ber. NH₃-Gehalt 18,89 Gef. NH₃-Gehalt 18,45, 18,57

3. Hexaquo-magnesium- β -naphthalinsulfonat¹⁾,

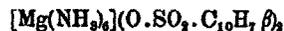


Man setzt das Natriumsalz der Reihe in wäßriger Lösung mit der berechneten Menge Magnesiumsulfat um und krystallisiert den Niederschlag aus heißem Wasser um. Kleine, farblose, glänzende Blättchen, die in kaltem Wasser wenig löslich sind.

0,7898 g Subst. gaben bei 130° einen Gewichtsverlust von 0,1548 g H₂O. — 0,6191 g Subst.: 0,0461 g MgO.

Ber. Mg 4,45 H₂O 19,77
Gef. „ 4,49 „ 19,54

4. Hexamin-magnesium- β -naphthalinsulfonat,

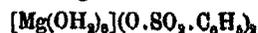


0,7614 g Substanz zeigten bei gewöhnlicher Temperatur eine Ammoniakaufnahme von 0,1778 g.

Ber. NH₃-Gehalt 18,89 Gef. NH₃-Gehalt 18,93

¹⁾ Fr. Ephraim u. A. Pfister, Helv. 8, 234 (1925); sie beschreiben ein Tetrahydrat.

5. Hexaquo-magnesium-benzolsulfonat,

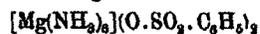


Man setzt das Bariumsalz der Reihe in wäßriger Lösung mit der berechneten Menge Magnesiumsulfat um. Farblose, in Wasser gut lösliche Blättchen.

0,6008, 0,8705 g Subst. gaben bei 180° einen Gewichtsverlust von 0,1466, 0,2181 g H₂O.

Ber. H₂O 24,22 Gef. H₂O 24,48, 24,40

6. Hexammin-magnesium-benzolsulfonat,

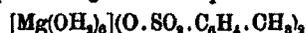


0,6581 g wasserfreies Magnesiumbenzolsulfonat nahmen bei gewöhnlicher Temperatur im Ammoniakstrom 0,1927 g NH₃ auf.

1,2420 g wasserfreies Magnesiumbenzolsulfonat nahmen bei gewöhnlicher Temperatur im Ammoniakstrom 0,3726 g NH₃ auf.

Ber. NH₃-Gehalt 23,19 Gef. NH₃-Gehalt 22,78, 23,08

7. Hexaquo-magnesium-p-toluolsulfonat,

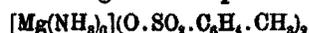


Doppelter Umsatz des Bariumsalzes der Reihe mit der berechneten Menge Magnesiumsulfat in wäßriger Lösung. Farblose, in Wasser leicht lösliche Tafeln.

0,6808, 0,6991 g Subst. zeigten bei 180° einen Gewichtsverlust von 0,1489, 0,1610 g H₂O.

Ber. H₂O 22,79 Gef. H₂O 22,81, 23,08

8. Hexammin-magnesium-p-toluolsulfonat,



0,5841 g wasserfreies Magnesiumtoluolsulfonat nahmen bei gewöhnlicher Temperatur im Ammoniakstrom 0,1467 g NH₃ auf.

0,9476 g wasserfreies Magnesiumtoluolsulfonat nahmen bei gewöhnlicher Temperatur im Ammoniakstrom 0,2674 g NH₃ auf.

Ber. NH₃-Gehalt 21,80 Gef. NH₃-Gehalt 21,55, 22,01

Mitteilung aus dem Institut für organ. Chemie der Techn. Hochschule
Dresden

Über aromatische Sulfofluoride

Von Wilhelm Steinkopf

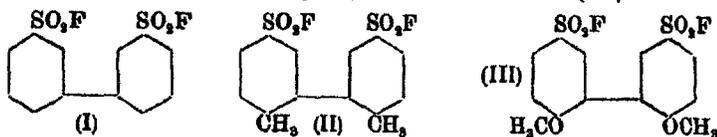
Experimentell mitbearbeitet von Paul Jaeger

II. Mitteilung¹⁾

(Eingegangen am 5. August 1930)

In der ersten Mitteilung konnte gezeigt werden, daß aromatische Sulfofluoride ganz allgemein gegen Wasser, Säuren und Ammoniak, sowie gegen aromatische Amine von auffallender Widerstandsfähigkeit sind, so daß man mit ihnen die verschiedensten Umsetzungen vornehmen kann, ohne daß der Sulfofluoridrest verseift wird.

Es hat sich ergeben, daß diese Widerstandsfähigkeit auch gegenüber Metallen wie Kupfer und Magnesium besteht, während natürlich mit Natrium in der Wärme lebhaftere Umsetzung eintritt, die aber nicht zu definierten Produkten — etwa Disulfonen — geführt hat. Gegen Naturkupfer „C“ sind Sulfofluoride selbst bei hohen Temperaturen wie 200—230° so indifferent, daß man auf Grund dieser Tatsache aus kernjodierten Sulfofluoriden nach Ullmann Disulfofluoride des Biphenyls und seiner Derivate herstellen kann. So wurde aus *m*-Jodbenzolsulfofluorid das 3,3'-Biphenyldisulfofluorid (I), aus 2-Jodtoluol-4-sulfofluorid das 2,2'-Dimethylbiphenyl-5,5'-disulfofluorid (II) und aus 2-Jod-anisol-4-sulfofluorid das 2,2'-Dimethoxybiphenyl-5,5'-disulfofluorid (III) erhalten.



¹⁾ 1. Mitteilung: W. Steinkopf, *dis. Journ.* (2) 117, 1 (1927). — Darin befindet sich auf S. 12, Zeile 19 von oben ein sinnentstellender Druckfehler. Statt „Sulfonen“ muß es „Sulfonylen“ heißen.

Dabei macht sich der Einfluß der Methylgruppe, der aus anderen Beispielen bekannt ist, auch hier geltend. Denn während I bei 6 stündigem Erhitzen des Jodbenzolsulfofluorids mit Kupfer in einer Ausbeute von 54 % der Theorie erhalten wird, sinkt die Ausbeute bei II trotz 10 stündigen Erhitzens auf 41 %. Da nach F. Mayer¹⁾ mehrere Methylgruppen die Biphenylbildung völlig verhindern, sollte geprüft werden, ob beim Jodmesitylensulfofluorid die Reaktion ebenfalls versagt, oder ob hier die SO₂F-Gruppe den hindernden Einfluß der Methylgruppen hebt. Das scheiterte indessen daran, daß Nitromesitylensulfofluorid mit zu schlechter Ausbeute zu Amidomesitylensulfofluorid, dem Ausgangsprodukt für den Jodkörper, reduziert werden konnte.

3,3'-Biphenyldisulfofluorid ließ sich mit Chlorsulfonsäure zum entsprechenden Disulfochlorid und dies mit Ammoniak zum Disulfamid umsetzen. Beide erwiesen sich durch die Schmelzpunkte als identisch mit dem Chlorid bzw. Amid, die G. Schultz und W. Kohlhaus²⁾ aus der Griefscheschen Benzidindisulfonsäure durch Abbau erhaltenen Biphenyldisulfonsäure bekommen haben. Die Konstitution dieser Säure und damit der Benzidindisulfonsäure stützen jene Autoren auf die Tatsache der Umwandlung der Biphenyldisulfonsäure durch Kalischmelze in 3,3'-Dioxydiphenyl. Da aber Kalischmelzen zuweilen mit Umlagerungen verlaufen, ist die Identität des Schultz-Kohlhaus'schen Biphenyldisulfochlorids bzw. -amids mit unserem ein weiterer und einwandfreier Beweis für die Richtigkeit der von jenen gemachten Annahme.

Weiter ist untersucht worden, wie sich Sulfofluoride gegenüber Grignardkörpern verhalten. Über die Einwirkung von Sulfochloriden auf Magnesiumhalogenalkyle bzw. -aryle liegt nur eine Angabe von E. Wedekind und D. Schenk³⁾ vor. Sie erhielten aus Alkylmagnesiumhaloiden und Benzol- bzw. Toluolsulfochlorid gemischte Thioäther und Disulfoxyde,

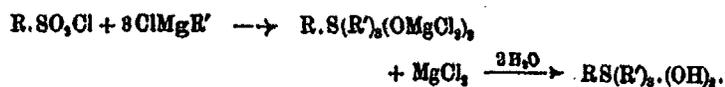
¹⁾ Ber. 44, 2298 (1911).

²⁾ Ber. 39, 3341 (1906).

³⁾ Ber. 54, 1604 (1921). — In dieser Arbeit ist der Schmelzpunkt des Di-p-tolyldisulfoxyds zweimal mit 87—88° angegeben worden, während sich dafür in der Literatur sonst 76° bzw. 77,5° findet. Wir fanden ihn bei einer Kontrolle des Wedekindschen Versuchs zu 75,5—76°.

aus Arylmagnesiumhaloiden aber mit Benzolsulfochlorid Diphenylsulfoxyd neben Biphenyl und mit p-Toluolsulfochlorid p-Tolylphenylsulfoxyd neben p-Tolylphenylsulfon.

Aus Analogie mit den Carbonsäurechloriden nehmen Wedekind und Schenk folgenden Reaktionsverlauf an:



Dieses letztere hypothetische Zwischenprodukt, dessen Existenz sie als sehr unwahrscheinlich bezeichnen, soll dann in verschiedenster Weise in die Endprodukte zerfallen, wobei z. B. die Bildung von Sulfoxyd nach der Gleichung verlaufen soll:

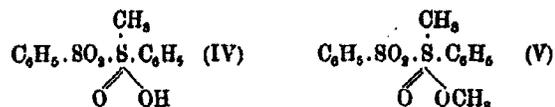


Als Indizienbeweis führen sie die Bildung von Biphenyl in „abnorm groben Quantitäten“ an.

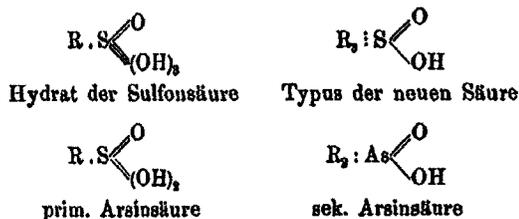
Die Einwirkung von Grignardlösungen auf Sulfofluoride führte im allgemeinen zu wesentlich anderen Resultaten. Am einfachsten und eindeutigsten verlief sie bei der Umsetzung von Benzolsulfofluorid mit Phenylmagnesiumbromid, wobei neben Biphenyl nur Diphenylsulfon entstand. Dabei betrug bei Verwendung von 35 g Brombenzol die Menge des Biphenyls nur 0,8 g. In einem von Herrn Dipl.-Ing. Hübner durchgeführten besonderen Versuch der Grignardierung von 70 g Brombenzol und nachfolgender Zersetzung mit Wasser wurden 2,1 g Biphenyl erhalten. Wedekind und Schenk geben bei der Reaktion zwischen Phenylmagnesiumbromid und Benzolsulfochlorid 1,5 g Biphenyl aus 70 g Brombenzol an. Das entspricht durchaus den oben angegebenen Mengen, so daß man nicht wohl von abnorm großen Quantitäten reden kann.

Aus Benzolsulfofluorid und Methylmagnesiumjodid entstand neben Phenylmethylsulfon ein Körper der empirischen Formel $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{S}_2$ vom Schmp. 123–124°. Er löst sich in verdünntem Natron und bildet ein isolierbares Kaliumsalz der Formel $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{O}_4\text{S}_2\text{K}$, das durch Wasser leicht hydrolysiert wird; er ist also eine einbasische, schwache Säure. Aus dem Kaliumsalz erhält man mit Jodmethyl den entsprechenden Methyl ester. Der Körper selbst ist sehr beständig und hält Temperaturen bis 300° aus.

Man kann die Formel $C_{13}H_{14}O_4S_2$ auflösen in die eines Diphenyldisulfons, das ein Molekül Methan addiert enthält, und man kann sie der Entstehung des Körpers und seinen Eigenschaften nach nicht gut anders formulieren als nach IV. Dem Methylester käme dann Formel V zu.



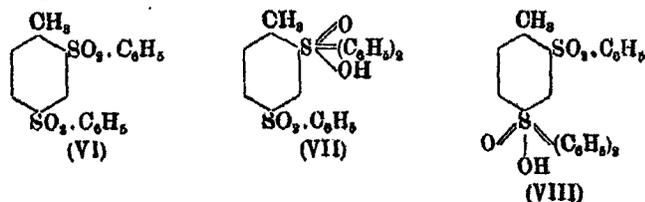
Für die Benennung muß man von der Tatsache ausgehen, daß in der Säure ebenso eine solche des 6-wertigen Schwefels vorliegt wie in den normalen Sulfonsäuren. Sie würde zu dem (hypothetischen) Hydrat der gewöhnlichen Sulfonsäuren etwa in dem gleichen Verhältnis stehen wie eine sekundäre Arsinsäure zu einer primären:



Es scheint daher richtig, auch diese neuen Säuren als Sulfonsäuren — und zwar wären es „tertiäre“ Sulfonsäuren — zu bezeichnen, so daß der vorliegende Körper als Methylphenyl-[phenylsulfonyl]-sulfonsäure zu benennen wäre.

Schließlich entstand aus Toluol-2,4-disulfofluorid und Phenylmagnesiumbromid in anscheinend etwa gleichen Mengen 2,4-Di-[phenylsulfonyl]-toluol (VI) und ein Körper von der Formel $C_{25}H_{28}O_4S_2$. Auch dieser Körper ist eine Säure, und zwar eine noch schwächere als die oben erwähnte. Verdünntes Natron löst ihn nicht, wohl aber tritt bei Zugabe von wenig Alkohol unter intensiver Gelbfärbung schon in der Kälte Lösung ein, aus der Salzsäure die Säure wieder ausfällt. Sie schmilzt unter Gasentwicklung und scheint dabei sowie beim Umkrystallisieren unter besonderen Bedingungen, die wegen der Schwierigkeit der Isolierung der reinen Säure noch nicht festgelegt werden konnten, in das Di-[phenylsulfonyl]-

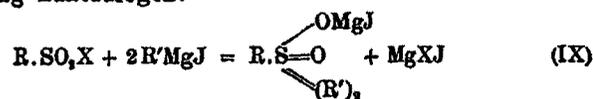
toluol überzugehen. Nach Eigenschaften und Zusammensetzung kann ihr nur Formel VII oder VIII zukommen.



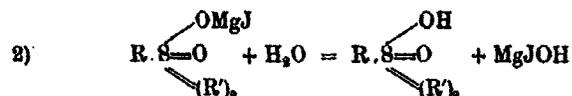
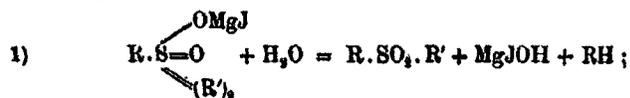
Demnach liegt hier ein zweiter Vertreter der tertiären Sulfonsäuren vor, den man als Toluyl-[2- oder 4-phenylsulfon]-4- oder 2-diphenylsulfonsäure bezeichnen kann.

Wir haben also in diesen beiden tertiären Sulfonsäuren Vertreter einer neuen Körperklasse von sehr verschiedener Beständigkeit. Vielleicht liegt in der außerdem bei beiden Körpern vorhandenen SO_2 -Gruppe ein Grund dafür, daß sie überhaupt existenzfähig sind. Wenigstens sind solche Säuren ohne gleichzeitige Anwesenheit einer Sulfongruppe bisher nicht erhalten worden. Auch die gelbe Farbe der alkalischen Lösung der Säure VII bzw. VIII ließe sich vielleicht durch die Annahme erklären, daß die SO_2 -Gruppe koordinativ an der Bindung des Salzes beteiligt ist. Jedenfalls scheinen hier besonders glückliche Umstände zusammengekommen zu sein, um Zwischenprodukte der Einwirkung von Sulfofluoriden auf Grignardkörper zu erhalten, die sonst nicht zu fassen sind. Wie weit dabei das Fluor des Sulfofluorids eine Rolle spielt, ist noch nicht zu entscheiden. Tatsächlich erhält man aus Methylmagnesiumjodid und Benzolsulfochlorid den Körper IV nicht.

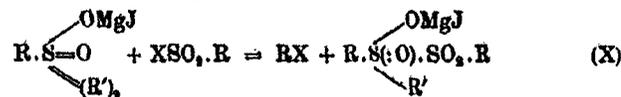
Die oben erwähnte Annahme von Wedekind und Schenk einer Säure der Form $\text{RS}(\text{R}')_2(\text{OH})_2$ als Zwischenprodukt bei der Einwirkung von Grignardkörpern auf Sulfochloride beruht lediglich auf Hypothese. Die Bildung der tertiären Sulfonsäuren, die offenbar zumeist so unbeständig sind, daß man sie nicht isolieren kann, scheint eine andere, und zwar folgende Formulierung naheulegen:



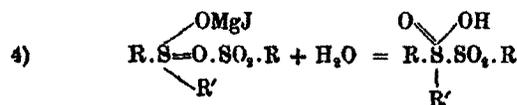
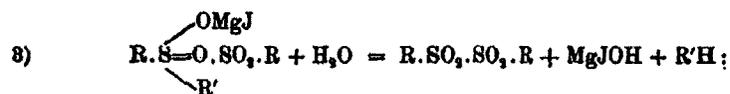
Produkt IX kann sich nach zweierlei Richtungen zersetzen, wobei nach 1) das Sulfon, nach 2) die tertiäre Sulfonsäure vom Typus VII bzw. VIII entsteht:



Andererseits kann Produkt IX mit weiterem Sulfohalogenid unter Bildung von X reagieren,



das ganz analog dem Fall 1) und 2) sich entweder nach 3) zu einem Disulfon, oder nach 4) zu einer tertiären Sulfonsäure vom Typus IV mit Wasser umsetzt:



Die von Wedekind und Schenk beobachtete Bildung von Sulfoxyden, Disulfoxyden und Thioäthern könnte einer lediglich reduzierenden Wirkung der Grignardkörper zuzuschreiben sein. Solche Reduktionswirkungen sind schon mehrfach beobachtet worden, so bei der Einwirkung von Methylmagnesiumjodid auf Chinone¹⁾ und von Propyl- bzw. Isopropylmagnesiumjodid auf Trialkylacetophenone.²⁾ Wir haben inzwischen gefunden, daß bei der Einwirkung von Methylmagnesiumjodid auf Benzolsulfochlorid diese Reduktion auch zum Diphenyldisulfid³⁾ führen kann. Daß diese Reduktion bei Sulfofluoriden

¹⁾ Bamberger u. Blangey, Ber. 36, 1625 (1903).

²⁾ Lucas, Compt. rend. 150, 1058 (1910); 152, 1771 (1911).

³⁾ Versuche von Herrn Dipl.-Ing. Hübner.

im Gegensatz zu den Chloriden nicht eintritt, ist begreiflich, da die Fluoride ja selbst gegen starke Reduktionsmittel wie Zinn und Salzsäure beständig sind.

Wir sind damit beschäftigt, nicht nur die Einwirkung von Grignardkörpern auf Sulfofluoride weiter zu verfolgen, sondern auch die auf Sulfochloride eingehend und systematisch zu untersuchen.

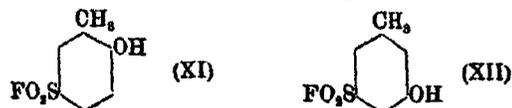
Weiter haben wir versucht, den Arsinsäurerest in Sulfofluoride einzuführen. Nach der Bartschen Methode der Einwirkung von Natriumarsenit auf Diazoniumsalze war das nicht möglich, weil diese alkalische Medien verlangt und Sulfofluoride dagegen besonders in der Wärme recht empfindlich sind. Dagegen gelang es nach dem von uns etwas modifizierten Verfahren von E. Scheller¹⁾, wonach die betreffende Aminverbindung in einem organischen Lösungsmittel bei Gegenwart von Arsen-trichlorid diazotiert und dann mit Kupferchlorür katalytisch zersetzt wird, aus 3-Amidobenzolsulfofluorid das Phenylarsinsäure-3-sulfofluorid, $3\text{-SO}_2\text{F}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{AsO}(\text{OH})_2$, und aus demselben Ausgangsstoff mit Phenyldichlorarsin das Diphenylarsinsäure-3-sulfofluorid, $3\text{-SO}_2\text{F}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{As}(\text{O})\cdot\text{OH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$, zu erhalten. Diese Säuren lassen sich in der üblichen Weise mit schwefliger Säure und Jod in salzsaurer Lösung zu den entsprechenden Arsendichloriden reduzieren, ohne daß der SO_2F -Rest angegriffen wird. Das Phenylarsindichlorid-3-sulfofluorid ließ sich mit Ammoniak zum Phenylarsinsäure-3-sulfamid und mit wasserfreiem Aluminiumchlorid zum entsprechenden Sulfochlorid umsetzen, eine Reaktion, die merkwürdigerweise beim Diphenylarsinchlorid-3-sulfofluorid nicht gelang. Es scheint dabei völlige Zersetzung eingetreten zu sein.

Bei der Gelegenheit haben wir auch die Darstellung des p-Amidobenzolsulfofluorids aus Anilin und Fluorsulfonsäure, allerdings vergeblich, versucht. Daß aus Anilin und Fluorsulfonsäure in Chloroform Phenylsulfaminsäure entsteht, ist bekannt.²⁾ Bei 100° ohne Lösungsmittel erhielten wir nur schmierige Massen.

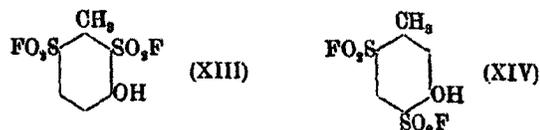
¹⁾ F.P. 624028; Chem. Zentralbl. 1927, II, 2229.

²⁾ W. Traube, D.R.P. 317 668; Chem. Zentralbl. 1920, II, 491.

In der ersten Mitteilung sind u. a. die Sulfofluoride des Phenols und der drei Kresole beschrieben worden. Für die aus o- und m-Kresol erhaltenen wurde damals die Stellung der SO_2F -Gruppe offen gelassen, weil ein bündiger Beweis dafür fehlte. Da aber erfahrungsgemäß Fluorsulfonierung stets zu den analogen Produkten führt wie Sulfonierung mit Schwefelsäure, und da aus o-Kresol durch Sulfonierung 2-Oxy-1-methylbenzol-5-sulfonsäure und aus m-Kresol 3-Oxy-1-methylbenzol-6-sulfonsäure entsteht, darf man wohl dem Sulfofluorid des o-Kresols die Formel XI und dem des m-Kresols Formel XII mit ziemlicher Wahrscheinlichkeit zusprechen.

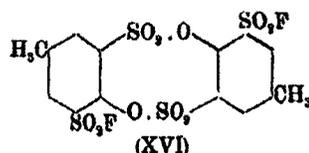
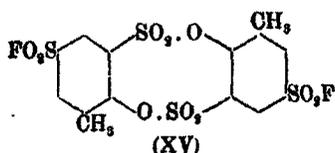


Wir haben versucht, Kresoldisulfofluoride durch Behandeln der Monosulfofluoride mit Fluorsulfonsäure bei höherer Temperatur darzustellen. Dabei konnten wir ein solches aus m-Kresol in der Tat erhalten, dem wir Formel XIII oder XIV zuerteilen, da aus m-Kresol durch Sulfonierung die beiden entsprechenden Disulfonsäuren erhalten werden.¹⁾



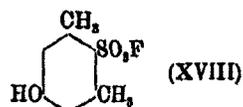
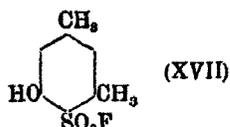
Aus o- und p-Kresolsulfofluorid entstanden aber die erwarteten Kresoldisulfofluoride wohl nur intermediär; sie gingen durch zweimaligen Austritt von Fluorwasserstoff aus je zwei Molekülen in die entsprechenden Sulfonyliddisulfofluoride über. Unter Berücksichtigung der Disulfonsäuren, die aus o- und p-Kresol durch Sulfonierung entstehen, und in der berechtigten Annahme, daß o-Sulfonylidbildung leichter als solche in m-Stellung eintritt, geben wir den Körpern die Formeln XV und XVI.

¹⁾ J. Pollak u. E. Gebauer-Fülneegg, Monatsb. 46, 290 (1925). Diese Autoren halten für das m-Kresoldisulfochlorid die der Formel XIV entsprechende für die wahrscheinlichere; ihre Formeln der Sulfonyliddisulfochloride des o- und p-Kresols sind den unseren analog.

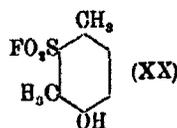
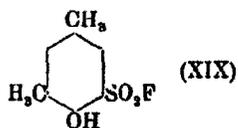


Die Verhältnisse liegen also bezüglich der Einwirkung von Chlor- und Fluorsulfonsäure auf Phenol und die Kresole folgendermaßen: Chlorsulfonsäure¹⁾ gibt bei Zimmertemperatur stets Disulfochloride der Phenole, bei höherer Temperatur aus den Kresolen stets Disulfochloride der Sulfonylide, aus Phenol dessen Trisulfochlorid. Fluorsulfonsäure gibt bei Zimmertemperatur stets Monosulfofluoride der Phenole, bei höherer Temperatur aus Phenol²⁾ und m-Kresol Disulfofluoride der Sulfonylide. Schon Pollak und Gebauer-Fülnegg haben in Erwägung gezogen, daß die Bildung der Sulfonylide durch Chlorsulfonsäure an die Anwesenheit der Methylgruppen gebunden sein bzw. durch sie ermöglicht werden kann. Dies bestätigt sich für die Sulfofluoride, nur daß, wie das Beispiel des m-Kresols zeigt, auch die Stellung der Methylgruppen eine Rolle spielt, als die Sulfonylidbildung durch m-Stellung des Methyls zum Hydroxyl gegenüber der o- und p-Stellung erschwert wird.

Wir haben dann zwei Xylenole mit Fluorsulfonsäure zur Reaktion gebracht. Aus 1,3,5-Xylenol erhielten wir ein festes Sulfofluorid, dem Formel XVII oder XVIII zukommen muß. 2,4-Dimethylphenol gab ein flüssiges Monosulfofluorid.



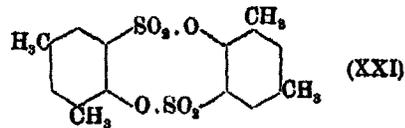
Es ist ungewiß, ob in ihm ein einheitlicher Körper oder ein Gemisch von XIX und XX vorliegt. Aus dem Xylenol ent-



¹⁾ Vgl. Ann. 1, S. 70.

²⁾ Dies. Journ. [2] 117, 62 (1927).

stehen mit Schwefelsäure auch die beiden entsprechenden Sulfonsäuren. Zur Hauptsache muß es jedenfalls aus XIX bestanden haben, denn bei dem Versuch, es in das Disulfonfluorid überzuführen, entstand ein Sulfonylid, das sich nur aus XIX gebildet haben kann, und dem daher die Formel XXI zukommen muß. Hier zeigt sich übrigens der Einfluß der *o*- und *p*-ständigen Methylgruppen bei der Sulfonylidbildung besonders



deutlich. Sie verläuft hier so viel rascher als die weitere Fluorsulfonierung, daß letztere überhaupt nicht mehr eintritt.

Auch ein Halogenphenol, das *o*-Chlorphenol, haben wir fluorsulfoniert. Ob das *o*-Chlorphenolsulfofluorid als 2-Chlorphenol-6- oder 2-Chlorphenol-4-sulfofluorid anzusprechen ist, wurde noch nicht entschieden.

Schließlich wurde noch die Einwirkung von carbon-sauren Salzen auf Benzolsulfofluorid untersucht. Sulfochloride¹⁾ geben mit fettsauren Salzen je nach den Bedingungen Carbonsäurechloride oder Anhydride. Benzoesaures Natrium gibt bei 200–250° Benzoesäureanhydrid. Benzolsulfofluorid wirkt dagegen auf Natriumacetat bei 200–210° nicht ein. Mit benzoesaurem Natrium bildet es bei 240° ein Gemisch von rund 33% Benzoesäureanhydrid und 67% Benzoylfluorid, das aber vom überschüssigen Sulfofluorid kaum zu trennen ist und nur am Geruch und durch Überführung in Benzanilid nachgewiesen wurde.

Herrn Privatdozenten Dr. M. Boëtius haben wir für sehr viele Mikroanalysen wieder herzlichst zu danken.

Die Versuche

3,3'-Biphenyldisulfofluorid (Formel I)

10g *m*-Jodbenzolsulfofluorid wurden mit 5g Naturkupfer „C“ 6 Stunden im Ölbad auf 200–230° (Badtemperatur) erhitzt.

¹⁾ D.R.P. 123052.

Die Masse erstarrte beim Erkalten. Sie wurde gepulvert und mit Äther ausgekocht. Nach dem Behandeln des Äthers mit Tierkohle und Abdestillieren blieb ein fast weißer Körper, der zur Entfernung geringer öliger Teile mit etwas tiefsiedendem Benzin gewaschen wurde. Ausbeute 8 g = 54% der Theorie. Schmp. 130°, der nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol auf 133—134° steigt. Glänzende Blättchen.

4,269 mg Subst.: 7,050 mg CO₂, 1,040 mg H₂O. — 5,788 mg Subst.:
8,384 mg BaSO₄.

C ₁₂ H ₈ O ₄ F ₂ S ₂	Ber. C 45,28	H 2,52	S 20,12
	Gef. „ 45,04	„ 2,78	„ 20,06

Der Körper ist leicht löslich in Aceton, ziemlich leicht in Benzol sowie in heißem Alkohol und Benzin (Sd. 100—110°) und nicht leicht löslich in Äther.

3,3'-Biphenyldisulfochlorid entsteht durch Lösen des Fluorids in der 8fachen Menge Chlorsulfonsäure, 24 stündiges Stehenlassen, Gießen auf Eis und Umkrystallisieren des filtrierten und auf Ton getrockneten Körpers aus Benzin (Sdp. 100—110°). Nadeln vom Schmp. 127—128,5°. Angegeben 127,5—128,5°.¹⁾

4,735 mg Subst.: 3,815 mg AgCl.

C ₁₂ H ₈ O ₄ Cl ₂ S ₂	Ber. Cl 20,28	Gef. Cl 19,92
--	---------------	---------------

Das 3,3'-Biphenyldisulfamid wurde aus dem Chlorid nach der Angabe der Literatur¹⁾ erhalten. Schmp. 280—283°, angegeben 285°.

3,350 mg Subst.: 0,260 ccm N (22°, 745 mm).

C ₁₂ H ₁₀ O ₄ N ₂ S ₂	Ber. N 8,97	Gef. N 8,80
--	-------------	-------------

2-Jodtoluol-4-sulfofluorid

20 g 2-Amidotoluol-4-sulfofluorid in 33 g konz. Schwefelsäure und 185 ccm Wasser heiß gelöst, die Lösung unter Schütteln schnell abgekühlt und den Krystallbrei mit 8 g Natriumnitrit in 35 ccm Wasser diazotiert. Dann unter Kühlung 55 g Jodkalium in 120 ccm Wasser hinzugefügt. Nach ³/₄ stündigem Stehen ausgeschiedenen Körper abfiltriert, in Äther gelöst, die Lösung mit schwefliger Säure möglichst entfärbt,

¹⁾ G. Schultz u. W. Kohlhaus, a. a. O.

mit Wasser gewaschen und mit Chlorcalcium getrocknet. Die beim Verjagen des Äthers hinterbleibenden, rötlichgelben Kristalle wurden nochmals in Äther mit Tierkohle behandelt, dann in Benzin (Sdp. 30—50°) bei Zimmertemperatur gelöst, woraus sie durch Kühlung mit Eis-Kochsalz in gelblichen Nadeln ausfielen. Im reinsten Zustand ist der Körper weiß. Schmp. 35—36°.

4,837 mg Subst.: 3,780 mg AgJ.

$C_7H_6O_3FJS$ Ber. J 42,30 Gef. J 42,24

Der Körper ist in den üblichen Lösungsmitteln leicht löslich.

2,2'-Dimethylbiphenyl-5,5'-disulfofluorid (Formel II)

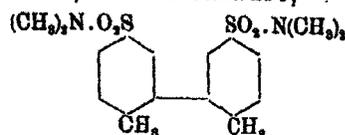
5 g 2-Jodtoluol-4-sulfofluorid und 2,6 g Naturkupfer 10 Stunden auf 220°. Aufarbeitung wie oben. Rohausbeute 1,2 g = 41% der Theorie. Aus Alkohol lange, feine Nadeln vom Schmp. 146—147°.

4,388 mg Subst.: 7,755 mg CO_2 , 1,435 mg H_2O .

$C_{14}H_{12}O_4F_2S_2$ Ber. C 48,55 H 3,47
Gef. „ 48,20 „ 3,66

Die Löslichkeitsverhältnisse sind etwa dieselben wie beim Biphenyldisulfofluorid; Äther und Benzol scheinen etwas leichter zu lösen.

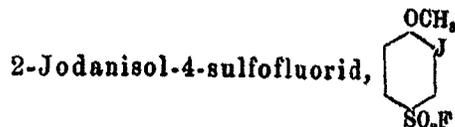
Dimethylamid der 2,2'-Dimethylbiphenyl-5,5'-disulfonsäure,



Zu einer heißen Lösung von 0,4 g 2,2'-Dimethylbiphenyl-5,5'-disulfofluorid in 10 ccm Alkohol wurden 5 ccm 33 prozent. Dimethylaminlösung gegeben und $\frac{1}{2}$ Stunde unter Rückfluß gekocht. Mit etwa dem gleichen Volumen Wasser versetzt, Niederschlag mit Wasser gewaschen und aus viel Toluol umkristallisiert. Schmp. 244—247°.

3,549 mg Subst.: 0,213 ccm N (21°, 746,5 mm).

$C_{13}H_{14}O_4N_2S_2$ Ber. N 7,07 Gef. N 6,84



4,3 g 2-Amidoanisol-4-sulfofluorid in 8 g konz. Schwefelsäure und 50 ccm Wasser wie beim Jodtoluolsulfofluorid mit 6,5 g Natriumnitrit in 8 ccm Wasser diazotiert und 10 g Jodkalium in 15 ccm Wasser zugegeben. Die rotbraune Schmiere auf dem Wasserbade bis zur Beendigung der Stickstoffentwicklung erwärmt, das entstandene Öl in Äther mit schwefliger Säure möglichst entfärbt, die Lösung gewaschen, getrocknet und Äther verjagt. Das restierende Öl erstarrt bald. Es wurde mehrfach aus einer Lösung in tiefsiedendem Benzin mit Eis-Kochsalz ausgefroren. Fast weiße Krystalle. Schmp. 58 bis 58,5°. Ausbeute 1,6 g.

4,883 mg Subst.: 3,623 mg AgJ.

$C_7H_7O_2F_2S_2$ Ber. J 40,19 Gef. J 40,11

In Alkohol leicht, in Benzin ziemlich leicht, in Äther, Acton und Schwefelkohlenstoff sehr leicht löslich.

2,2'-Dimethoxy-5,5'-biphenyldisulfofluorid (Formel III)

1 g 2-Jodanisol-4-sulfofluorid und 1 g Naturkupfer 10 Stdn, auf 220°. Mit Äther ausgekocht, Äther verjagt, Rückstand aus Alkohol umkrystallisiert. Schmp. 205—206°.

3,818 mg Subst.: 6,210 mg CO_2 , 1,150 mg H_2O .

$C_{16}H_{12}O_4F_2S_2$ Ber. C 44,26 H 3,17
Gef. „ 44,36 „ 3,37

Amidomesitylensulfofluorid

9 g Nitromesitylensulfofluorid¹⁾, 16 g Zinnspäne und 80 ccm konz. Salzsäure werden unter gutem Röhren erst auf 45°, dann auf 55° erwärmt. Nach Verbrauch des Zinns wird der weiße Körper abfiltriert, in viel Wasser suspendiert und mit Äther ausgeschüttelt. Der Ätherverdampfrückstand wird zur

¹⁾ Bei der Darstellung des Mononitromesitylensulfofluorids, dies Journ. (2) 117, 48 (1927), muß man Nitriersäure aus 1 Gew.-Teil HNO_3 (1,4) und 1,5 Gew.-Teilen H_2SO_4 verwenden. Rauchende HNO_3 führt zum Dinitrokörper.

Trennung von nicht reduziertem Nitrokörper (5,5 g) in trockenem Äther mit Chlorwasserstoff behandelt, das ausfallende Chlorhydrat mit Wasser hydrolysiert, die Base filtriert und getrocknet. Ausbeute nur 1,1 g. Zur Reinigung nochmals in Äther gelöst, von wenig Ungelöstem filtriert und den Verdampfdruckstand aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Weiße Nadelchen vom Schmp. 62°.

2,905 mg Subst.: 0,169 ccm N (21°, 744 mm).

$C_9H_{11}O_2NFS$ Ber. N 6,46 Gef. N 6,61

Reduktion bei 60° ließ zwar allen Nitrokörper in Reaktion treten, gab aber eine noch schlechtere Ausbeute am Amin.

Dinitromesitylensulfofluorid

In 160 g Nitriersäure (aus 3 Gew.-Teilen rauchender Salpetersäure und 4 Gew.-Teilen Schwefelsäure) wurden bei 20—25° 24 g Mesitylensulfofluorid unter Rühren allmählich eingetragen. Während des Nitrierens scheidet sich der Nitrokörper in weißen Krystallen ab. Er wird auf einer Glasfritte abgenutscht, der Rest aus dem Filtrat mit Wasser ausgefällt. Ausbeute quantitativ. Der Schmp. 157—158° ändert sich durch Umkrystallisieren aus Alkohol nicht. Feine weiße Nadeln.

0,1010 g Subst.: 8,2 ccm N (18°, 756 mm).

$C_9H_7O_2N_2FS$ Ber. N 9,57 Gef. N 9,50

Der Körper ist leicht löslich in Aceton und Benzol, ziemlich löslich in Äther, schwer in kaltem, leicht bzw. ziemlich leicht in heißem Benzin und Alkohol und unlöslich in Wasser.

Diamidomesitylensulfofluorid

5 g Dinitromesitylensulfofluorid, 12 g Zinnspäne und 45 ccm konz. Salzsäure werden bei 45—55° kräftig turbiniert. Nach $\frac{1}{2}$ Stunde werden noch 20 ccm Salzsäure zugegeben. Nach Verbrauch allen Zinns wird nach dem Erkalten abfiltriert, Ätherlösliches ausgezogen, der Rückstand in Wasser gelöst und mit Schwefelwasserstoff entzint. Durch schwaches Alkalisieren unter guter Kühlung wird der Diamidkörper ausgefällt. Ausbeute 1,3 g vom Schmp. 142—143°, vorher Sintern. Der Schmelzpunkt ändert sich nach dem Umkrystallisieren aus Benzin (Sdp. 100—110°) nicht.

8,821 mg Subst.: 0,852 ccm N (20,5°, 766 mm).

$C_6H_{13}O_2N_2FS$ Ber. N 12,07 Gef. N 11,91

Leicht löslich in Aceton, in der Hitze in Alkohol sehr leicht, in Benzin schwer und in Wasser sehr schwer löslich.

Benzolsulfofluorid und Methylmagnesiumjodid

Zu einer Grignardlösung aus 75 g Jodmethyl, 12,6 g Magnesium und 200 ccm Äther wurden 20 g Benzolsulfofluorid in 100 ccm Äther gegeben. Nach einiger Zeit setzte langsame Reaktion ein, die sich bis zum Sieden des Äthers steigerte, doch nie so heftig wurde, daß gekühlt werden mußte. Bildung einer unteren dunklen und einer oberen hellen Schicht. Zum Schluß $\frac{1}{2}$ Stunde zum Sieden erhitzt, dann über Nacht stehen gelassen.

Die Zersetzung mit verdünnter Schwefelsäure verlief anfangs sehr stürmisch (Kühlen!). Die Ätherlösung wurde mit Wasser gewaschen. Beim Einengen und Kühlen fielen 5,5 g weißer Krystalle, die nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 121,5—122,5° schmolzen. Sie erweisen sich als Methylphenyl-[phenylsulfonyl]-sulfonsäure (Formel IV).

4,646 mg Subst.: 8,928 mg CO_2 , 1,740 mg H_2O . — 7,851 mg Subst.: 12,318 mg $BaSO_4$.

$C_{16}H_{14}O_4S_2$	Ber. C 52,85	H 4,70	S 21,47
	Gef. „ 52,41	„ 4,19	„ 21,58

Der Körper ist noch bei 260—300° beständig. $\frac{1}{2}$ Stde. auf diese Temperatur erhitzt, bildet er beim Erkalten eine zähe Masse, die beim Verreiben mit Äther fest wird und den ursprünglichen Schmelzpunkt zeigt. Er ist leicht löslich in Aceton, ziemlich leicht in Essigester, schwer in kaltem, leicht bzw. ziemlich leicht in heißem Alkohol, Benzol und Benzin, und fast unlöslich in Wasser.

In sehr verdünnter Natronlauge ist er löslich. Schwefelsäure fällt die Säure in noch reinerem Zustand vom Schmelzpunkt 123—124° wieder aus. Aus verdünnter, heißer, alkoholischer Lösung fällt methylalkoholisches Kali das Kaliumsalz in glänzenden Blättchen, das nach dem Abfiltrieren mit Alkohol gewaschen wurde.

4,966 mg Subst.: 1,308 mg K_2SO_4 .

$C_{17}H_{15}O_4S_2K$	Ber. K 11,61	K 11,88
-----------------------	--------------	---------

Das Salz wird durch kaltes Wasser zur Säure hydrolysiert ohne sich zu lösen. Beim Erhitzen schmilzt es zu einer dunklen Flüssigkeit und zersetzt sich dann plötzlich unter Bildung eines ätherlöslichen Öles, das im Geruch an Diphenylmethan erinnert.

Das ätherische Filtrat der Sulfonsäure hinterließ nach dem Verjagen des Äthers ein Öl, das nach einiger Zeit völlig erstarrte. Ausbeute 7,4 g; Schmelzpunkt bei etwa 60—70°. Durch mehrfaches fraktioniertes Krystallisieren aus Wasser wurde daraus schließlich Methylphenylsulfon vom Schmelzpunkt 87—88° erhalten.

5,728 mg Subst.: 8,470 mg BaSO₄.

C₇H₈O₈ Ber. S 20,51 Gef. S 20,30

Das Sulfon kam beim Krystallisieren bald in Platten, bald in zum Teil federförmig verzweigten Nadeln heraus. Als ein Gemisch von relativ wenig Nadeln und viel Platten umkrystallisiert und mit Nadeln geimpft wurde, resultierten nur Nadeln. Als diese wieder gelöst und mit Platten geimpft wurden, kamen trotzdem wieder Nadeln, aber von ganz gleichmäßig rauhrefartigem Aussehen.

Methylphenyl-[phenylsulfonyl]-sulfonsäuremethyl-
ester (Formel V)

Das Kaliumsalz der Säure wurde mit überschüssigem Jodmethyl 20 Stunden verschlossen stehen gelassen. Von Unge löstem wurde abfiltriert und im Filtrat mit Benzin der Ester gefällt. Er wurde in ziemlich viel kaltem Benzol gelöst, mit Tierkohle behandelt, wieder mit Benzin ausgefällt und aus Alkohol umkrystallisiert. Sehr schöne Nadeln vom Schmelzpunkt 102—103°.

4,892 mg Subst.: 9,715 mg CO₂, 2,095 mg H₂O.

C₁₄H₁₆O₄S₂ Ber. C 53,85 H 5,18
Gef. „ 54,16 „ 4,79

Sehr leicht löslich in Aceton, leicht in Benzol, schwer in Äther und kaltem Alkohol, in dem er in der Wärme leicht löslich ist, sehr wenig löslich in heißem Wasser und nicht löslich in Benzin.

Benzolsulfofluorid und Phenylmagnesiumbromid

Zu einer Grignardlösung aus 85 g Brombenzol, 5 g Magnesium und 100 ccm Äther wurde eine Lösung von 11 g Benzolsulfofluorid in 50 ccm Äther auf einmal gegeben. Unter Erwärmung des Äthers bis zum Sieden (zeitweise Kühlung) trat Reaktion unter Bildung von zwei Schichten ein. Zum Schluß wurde einige Zeit zum Sieden erhitzt, dann über Nacht stehen gelassen. Zersetzung mit verdünnter Schwefelsäure trat erst bei schwachem Erwärmen, dann aber spontan ein, so daß anfangs gekühlt werden mußte. Zum Schluß wurde wieder erwärmt. Unter weiterer Zugabe von Äther wurde durchgeschüttelt und die Schichten getrennt.

Der Äther schied, besonders beim Einengen, weiße Krystalle aus. Es blieb ein braungelbes Öl. Krystalle und Öl wurden getrennt mit Wasserdampf destilliert. Dabei gingen im ganzen 0,8 g Biphenyl vom Schmp. 70° (Mischschmelzpunkt mit reinem Biphenyl 70—72°) über. Nicht flüchtig waren im ganzen 7,4 g vom Schmp. 120—124°, der durch Umkrystallisieren auf 126—127° stieg. Mischschmelzpunkt mit Diphenylsulfon 127—128°.

0,2094 g Subst.: 0,5092 g CO₂, 0,0870 g H₂O.

C ₁₂ H ₁₀ O ₂ S	Ber. C 66,05	H 4,59
	Gef. „ 66,88	„ 4,65

Toluol-2,4-disulfofluorid und Phenylmagnesiumbromid

Zu einer Grignardlösung aus 85 g Brombenzol, 5 g Magnesium und 100 ccm Äther wurden in verschiedenen Portionen 8 g Disulfofluorid in 40 ccm Benzol gegeben. Lebhaftige Reaktion unter Selbsterwärmung bis zum Sieden und Rotbraunfärbung. Zum Schluß wurde eine halbe Stunde auf dem Wasserbade erhitzt, über Nacht stehen gelassen. Braune, teils krystalline Masse.

Die Zersetzung mit verdünnter Schwefelsäure verlief unter Erwärmung bis zum Sieden, doch nicht sehr stürmisch. Aus der gelben Benzol-Ätherlösung fiel beim Stehen ein weißer Körper aus. Der Abdampfungsrückstand der Mutterlauge wurde mit Wasserdampf destilliert, wobei wenig überging. Aus dem

Destillationsrückstand wurden durch Lösen in Äther und teilweises Einengen weitere Krystalle erhalten. Gesamtausbeute 5,8g.

Durch fraktioniertes Krystallisieren aus Alkohol konnten daraus sehr mühsam kleine, glänzende Prismen erhalten werden, die schließlich bei 192—192,5° schmolzen. Daneben entstanden einmal derbe, lange, glänzende Nadeln, die mechanisch ausgelesen wurden und sich bei 124—125° unter Gasentwicklung zersetzten. Sie sollten durch nochmaliges Umkrystallisieren völlig gereinigt werden. Dabei resultierte aber wieder ein Gemisch, so daß es den Anschein hat, als ob die Nadeln sich in den höher schmelzenden Körper umwandelten.

Indessen gelang es bei einem zweiten analogen Versuch, aus einer alkoholischen Mutterlauge des Gemisches durch Ausfrieren bei -40° den tiefer schmelzenden Körper in kleinen Nadeln zu fassen, die dann, ohne sie zu erwärmen, in wenig Aceton gelöst und mit tiefsiedendem Benzin ausgefällt wurden. Sie zersetzten sich nach vorherigem Sintern bei 125—126° unter Gasentwicklung. Ausbeute gering.

Der Körper vom Schmp. 192° erwies sich als 2,4-Di-[phenylsulfon]-toluol (Formel VI).

4,615mg Subst.: 10,860mg CO₂, 1,847mg H₂O. — 4,950mg Subst.: 6,365mg BaSO₄.

C ₁₉ H ₁₆ O ₄ S ₂	Ber. C 61,29	H 4,30	S 17,20
	Gef. „ 61,22	„ 4,48	„ 17,66

Der Körper vom Zersetzungspunkt 125—126° war der Analyse nach Tolyol-[2- oder 4-phenylsulfon]-4 oder 2-diphenylsulfonsäure (Formel VII oder VIII).

3,780mg Subst.: 9,062mg CO₂, 1,795mg H₂O. — 5,295mg Subst.: 5,808mg BaSO₄.

C ₂₀ H ₁₆ O ₄ S ₂	Ber. C 66,67	H 4,89	S 14,22
	Gef. „ 66,26	„ 5,89	„ 13,75

Bei der Schwierigkeit einer völligen Reinigung ist die Übereinstimmung der Analysen mit der Theorie befriedigend.

Der Körper ist eine Säure. Verdünntes wäßriges Natron löst ihn zwar nicht; bei Zugabe von Alkohol tritt aber unter intensiver Gelbfärbung schon in der Kälte Lösung ein. Zugabe von Wasser entfärbt, offenbar unter Hydrolyse. Salzsäure fällt die Säure unverändert wieder aus.

Phenylarsinsäure-3-sulfofluorid, 

17,5 g 3-Amidobenzolsulfofluorid werden in 150 ccm absolutem Alkohol gelöst und nach Zusatz von 10 g konz. Schwefelsäure und 28 g Arsenrichlorid bei 5–10° langsam mit 7 g Natriumnitrit in 10 ccm Wasser diazotiert. Nach Zusatz von wenig Kupferchlorür erfolgt beim Erwärmen sehr rasch Stickstoffentwicklung. Der Alkohol wird mit Wasserdampf abgeblasen und die beim Erkalten ausfallende Säure aus Wasser umkrystallisiert. Für die Weiterverarbeitung ist das meist nicht nötig, da das Rohprodukt schon sehr rein ist. Weiße Nadeln vom Schmp. 160°.

0,2040 g Subst. verbrauchten 14,4 ccm n/10-Na₂S₂O₃.

C₆H₅O₂FSAs Ber. As 26,40 Gef. As 26,50

Wasser löst kalt wenig, heiß ziemlich leicht. Alkohol und Aceton lösen leicht.

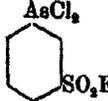
Phenylarsinsäure-3-sulfamid

3 g Phenylarsinsäure-3-sulfofluorid wurden mit überschüssigem flüssigem Ammoniak 24 Stunden im Autoklaven stehen gelassen. Das reinweiße Pulver wurde in wenig Wasser gelöst und mit Überschuß von verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Allmählich fielen 1,3 g weißer Krystalle, die aus Wasser umkrystallisiert wurden. Bei 300° noch nicht geschmolzen.

3,467 mg Subst.: 3,286 mg CO₂, 0,927 mg H₂O. — 4,800 mg Subst.: 0,206 ccm N (22°, 752 mm).

C₆H₅O₂NSAs Ber. C 25,61 H 2,87 N 4,98
Gef. „ 25,85 „ 2,99 „ 4,91

In Wasser leicht, in kaltem Alkohol sehr wenig, in heißem ziemlich löslich, in Essigester und Dioxan unlöslich.

Phenylarsindichlorid-3-sulfofluorid, 

32 g Phenylarsinsäure-3-sulfofluorid werden in konz. Salzsäure gelöst, worin die Säure leicht löslich ist, und bei Gegen-

wart von etwas Jod durch Einleiten von schwefliger Säure reduziert. Das erhaltene Öl wird in Tetrachlorkohlenstoff aufgenommen, die Lösung mit Natriumsulfat getrocknet, Lösungsmittel verjagt und der Rückstand im Vakuum destilliert. Siedepunkt 183—184° bei 10 mm. Hellgelbes Öl, das beim Erkalten erstarrt. Schmp. 42°. Ausbeute 27 g = 78,5 % d. Th.

0,2043 g Subst.: 0,1901 g AgCl. — 0,1980 g Subst.: 0,1535 g BaSO₄.
— 0,2140 g Subst. verbrauchten 14,05 ccm n/10-Na₂S₂O₃.

C ₆ H ₄ O ₂ FCl ₂ SA ₃	Ber. Cl 23,25	S 10,52	As 24,59
	Gef. „ 23,02	„ 10,35	„ 24,61

Der Körper ist in Alkohol und Benzol leicht löslich.

Phenyldichlorarsin-3-sulfochlorid

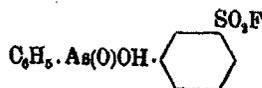
5 g des Sulfofluorids werden in 20 g Schwefelkohlenstoff gelöst, mit 5 g gepulvertem wasserfreiem Aluminiumchlorid kurz auf 50° erwärmt, auf Eis gegossen, mit etwas konz. Salzsäure versetzt, in Tetrachlorkohlenstoff aufgenommen, dieser getrocknet und nach Verjagen des Lösungsmittels der Rückstand im Vakuum, bei größeren Mengen besser im Hochvakuum destilliert. Sdp. 200—205° bei 10 mm. Erstarrt beim Erkalten. Schmp. 61—62,5°.

0,1998 g Subst.: 0,2703 g AgCl. — 0,2256 g Subst. verbrauchten 14,2 ccm n/10-Na₂S₂O₃.

C ₆ H ₄ O ₂ Cl ₂ SA ₃	Ber. Cl 33,10	As 23,33
	Gef. „ 33,47	„ 23,60

Leicht löslich in Alkohol und Benzol.

Diphenylarsinsäure-3-sulfofluorid,



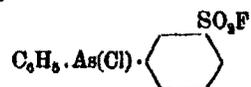
35 g Amidobenzol-3-sulfofluorid werden in 300 ccm absolutem Alkohol mit 20 g konz. Schwefelsäure und 50 g Phenyldichlorarsin versetzt, und bei 5—10° werden unter lebhaftem Rühren 14 g Natriumnitrit in 20 ccm Wasser zugegeben. Dann wird unter weiterem Rühren bis auf 60° erwärmt, wobei von Zeit zu Zeit kleine Mengen von Kupferchlorür zugefügt werden. Nach der üblichen Zersetzung wird mit 2 Liter Wasser ver-

setzt und ein Teil des Alkohols mit Dampf abgeblasen, zweckmäßig nicht aller, da die Säure in reinem Wasser sehr schwer löslich ist. Die Lösung wird filtriert und unlöslicher, schmieriger Rückstand zweimal mit je etwa $\frac{3}{4}$ Liter Wasser ausgekocht. Beim Erkalten fällt die Säure in schönen Krystallen aus. Ausbeute 24 g = 84,8% der Theorie. Diese Ausbeute wurde nur bei Verwendung völlig jodfreien Phenylchlorarsins erhalten. Spuren Jod, die von der Darstellung im Phenylchlorarsin enthalten sein können, setzten die Ausbeute auf etwa 6 g herab. Schmelzpunkt der reinen Säure 150—152°.

0,2032 g Subst. verbrauchten 12,0 ccm n/10-Na₂S₂O₃.

C₁₃H₁₀O₄FSA₃ Ber. As 21,80 Gef. As 22,14

Diphenylchlorarsin-3-sulfofluorid,



Die Reduktion des Diphenylarsinsäuresulfofluorids in Salzsäure mit schwefliger Säure und Jod erfolgt nur beim Erhitzen. Aufarbeitung wie beim Phenylarsindichloridsulfofluorid. Bei der Hochvakuumdestillation geht der Hauptanteil bei 168—179° über. Ausbeute aus 44 g Säure 36 g = 81% der Theorie. Der Körper erstarrt nicht.

0,2545 g Subst.: 0,1075 g AgCl. — 0,1174 g Subst.: 0,0724 g BaSO₄.
— 0,1643 g Subst. verbrauchten 9,5 ccm n/10-Na₂S₂O₃.

C₁₃H₉O₃FCISA₃ Ber. Cl 10,28 S 9,25 As 21,64
Gef. „ 10,45 „ 8,47 „ 21,67

Der S-Gehalt wurde auch bei weiteren Analysen nicht höher gefunden; es scheint hier eine besondere Schwierigkeit des Anschließens vorzuliegen, wie sie auch in anderen Fällen schon beobachtet worden ist. Der Körper ist in Methylalkohol und Benzol leicht löslich.

2,2'-[Dimethyl]-phenylen-o-sulfonylid-4,4'-disulfofluorid (Formel XV)

15 g o-Kresolsulfofluorid in 80 g Fluorsulfonsäure unter Rühren 2—2½ Stunden auf 80—90°. Aufarbeiten durch Gießen

auf Eis und Auskochen mit Benzol gibt Körper vom Zersetzungspunkt oberhalb 240°. Ausbeute 3 g = 15% der Theorie.

0,1914 g Subst.: 0,2880 g CO₂, 0,0873 g H₂O.

C ₁₄ H ₁₀ O ₁₀ F ₄ S ₄	Ber. C 33,33	H 2,00
	Gef. „ 33,20	„ 2,18

Gibt mit Eisenchlorid keine Färbung.

m-Kresoldisulfofluorid (Formel XIII oder XIV)

Aus 62 g m-Kresolsulfofluorid und 200 g Fluorsulfonsäure 2 Stunden bei 80—90°. Bei der üblichen Aufarbeitung der entstandenen schwarzen Masse erhält man das Disulfofluorid, das nach dem Umkrystallisieren aus Benzin (Sdp. 100—110°) bei 125—126,5° schmilzt.

0,2389 g Subst.: 0,2716 g CO₂, 0,0519 g H₂O.

C ₇ H ₆ O ₆ F ₄ S ₂	Ber. C 30,88	H 2,21
	Gef. „ 31,00	„ 2,48

In Wasser und Benzin schwer, in Schwefelkohlenstoff kaum, in den anderen üblichen Lösungsmitteln leicht löslich. Eisenchlorid gibt rötliche Färbung.

Das Ammonsalz entsteht aus der ätherischen Lösung des Fluorids mit trockenem Ammoniak in Form weißer Nadeln vom Schmp. 163—165°.

0,2062 g Subst.: 9,0 ccm N (22°, 751 mm).

C ₇ H ₆ O ₆ NF ₄ S ₂	Ber. N 4,85	Gef. N 4,98
---	-------------	-------------

m-Kresoldisulfamid

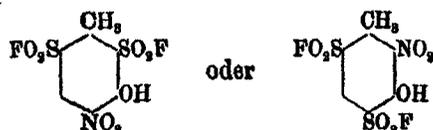
Aus dem Disulfofluorid und flüssigem Ammoniak 3 Tage bei Zimmertemperatur. Lösen in Wasser und Ausfällen mit Salzsäure. Nach dem Umkrystallisieren aus Wasser weiße Krystalle vom Schmp. 244—245,5°.

0,2386 g Subst.: 21,3 ccm N (21°, 750 mm).

C ₇ H ₁₀ O ₆ N ₂ S ₂	Ber. N 10,69	Gef. N 10,48
---	--------------	--------------

Unlöslich in Äther, Benzin und Benzol, löslich in Alkohol, wenig löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser und Aceton.

Nitro-m-kresoldisulfofluorid,



4 g m-Kresoldisulfofluorid werden mit 15 ccm konz. Salpetersäure etwa 10 Minuten gekocht, wobei das Disulfofluorid in Lösung geht. Wasser scheidet ein zu einem gelben Körper erstarrendes Öl ab, das aus Benzin oder Tetrachlorkohlenstoff in hellgelben Krystallen herauskommt. Schmp. 99—100°.

0,2792 g Subst.: 11,25 ccm N (20°, 741,5 mm).

$C_7H_6O_7NF_2S_2$ Ber. N 4,42 Gef. N 4,49

Außer in Benzin und Tetrachlorkohlenstoff, in denen es nur in der Wärme gut löslich ist, löst es sich in den üblichen Lösungsmitteln gut.

4,4'-[Dimethyl]-phenylen-o-sulfonylid-6,6'-disulfofluorid (Formel XVI)

50 g 4-Oxy-1-methylbenzol-3-sulfofluorid werden zu 200 g Fluorsulfonsäure gegeben und im Wasserbade 2 Stunden unter Rühren auf 80—90° erhitzt. Zersetzung mit Eis fällt braune, kristalline Masse, unlöslich in fast allen Lösungsmitteln. Nach dem Auskochen mit Benzol 48 g = 65% der Theorie. Zersetzungspunkt 260—265°. Gibt mit Eisenchlorid keine Färbung.

0,2387 g Subst.: 0,2899 g CO_2 , 0,0475 g H_2O .

$C_{14}H_{10}O_{10}F_2S_4$ Ber. C 33,33 H 2,00
Gef. „ 33,18 „ 2,23

4-Oxy-1-methylbenzol-3,5-disulfamid,



2 g des Sulfonylids mit überschüssigem, flüssigem Ammoniak 3 Tage bei Zimmertemperatur belassen. Behandlung mit Wasser und Salzsäure gibt weiße Krystalle, die nach dem Umkrystallisieren aus Wasser bei 219,5—220,5° schmelzen. Ausbeute 0,8 g.

0,1257 g Subst.: 11,8 ccm N (22°, 755 mm).

$C_7H_{10}O_5N_2S_2$ Ber. N 10,58 Gef. N 10,56

1,3,5-Xylenolsulfofluorid (Formel XVII oder XVIII)

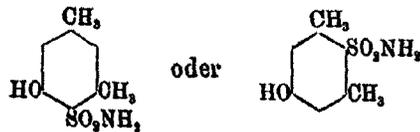
20 g 1,3,5-Xylenol mit 40 g 80 prozent. Fluorsulfonsäure 6 Stunden bei 0° gerührt. Mit Eis zersetzt, mit Äther ausgezogen und schmierigen Ätherverdampftrückstand mit Petroläther mehrfach gewaschen. Dadurch entstanden 8,2 g rotbrauner Krystalle, die man auch durch Fällen der Ätherlösung mit Petroläther erhalten kann. Durch Umkrystallisieren aus Benzin (Sdp. 100—110°) werden sie weiß. Fluorhaltig. Schmp. 107—108°.

0,2076 g Subst.: 0,3586 g CO_2 , 0,0893 g H_2O .

$C_8H_9O_3FS$ Ber. C 47,06 H 4,41
Gef. „ 47,11 „ 4,52

In den meisten Lösungsmitteln in der Kälte, in Benzin und Tetrachlorkohlenstoff nur in der Wärme leicht löslich. Schwefelkohlenstoff löst sehr schwer.

1,3,5-Xylenolsulfamid,



In üblicher Weise aus dem Fluorid und überschüssigem, flüssigem Ammoniak mehrere Tage bei Zimmertemperatur. Nadeln neben einer dicken, hellbraunen Schmiere. Die Nadeln ergaben durch Lösen in Wasser, Ausfällen mit Salzsäure und Umkrystallisieren aus Wasser das Sulfamid vom Schmp. 161 bis 162°.

0,1410 g Subst.: 8,8 ccm N (24°, 751 mm).

$C_8H_{11}O_2NS$ Ber. N 6,97 Gef. N 7,09

2,4-Dimethylphenolsulfofluorid

Aus 50 g 2,4-Dimethylphenol und 100 g Fluorsulfonsäure in 2 Stunden bei 0—4°. Bei der Eiszersetzung entstanden neben geringen Mengen einer äther- und wasserunlöslichen Verbindung (Sulfonylid) 37 g eines dicken, braunschwarzen Öls,

das nicht zum Krystallisieren zu bringen war, auch nicht, nachdem es im Hochvakuum (Sdp. 71—73°) destilliert war. Ausbeute an reiner Substanz 16 g.

0,2796 g Subst.: 0,4814 g CO₂, 0,1162 g H₂O.

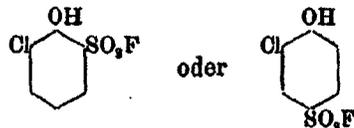
C ₈ H ₆ O ₃ FS	Ber. C 47,06	H 4,41
	Gef. „ 46,96	„ 4,65

Bei dem Versuch, daraus das Disulfofluorid zu gewinnen, entstanden beim Arbeiten mit reiner Fluorsulfonsäure bei 70° nur Schmierer, die nicht zu reinigen waren. Bei Anwendung einer etwa 40 prozent. Fluorsulfonsäure und vierstündigem Behandeln bei 45° wurde statt des Disulfofluorids eine ziemliche Menge eines wasser- und ätherunlöslichen Produktes erhalten, das nach dem Waschen mit Wasser und Auskochen mit Ligroin und Benzol als hellbraunes, feinkrystallines 4,6,4',6'-[Tetramethyl]-phenylen-o-sulfonylid vom Zersetzungspunkt 243 bis 245° zurückblieb.

0,2187 g Subst.: 0,4204 g CO₂, 0,0892 g H₂O.

C ₁₀ H ₁₀ O ₆ S ₂	Ber. C 52,17	H 4,85
	Gef. „ 52,48	„ 4,56

2-Chlorphenolsulfofluorid,



20 g o-Chlorphenol zu 80 g Fluorsulfonsäure gegeben und 36 Stunden bei 20—25° gerührt. Zersetzung mit Eis liefert dunkle Krystalle neben einem Öl. Durch Reinigen mit Tierkohle in Äther und Umkrystallisieren aus Benzin erhält man aus beiden weiße, lange Nadeln vom Schmp. 83—84°. Ausbeute 10,2 g = 30% der Theorie.

0,2708 g Subst.: 0,3399 g CO₂, 0,0537 g H₂O.

C ₆ H ₄ O ₂ FCIS	Ber. C 34,26	H 1,96
	Gef. „ 34,23	„ 2,22

Löst sich schwer in kaltem, ziemlich in heißem Wasser und Benzin, leicht in Essigester, sehr leicht in Äther, Aceton und Benzol.

Benzolsulfofluorid und benzoesaures Natrium

10 g getrocknetes und gut gepulvertes Natriumbenzoat und 18 g Benzolsulfofluorid wurden 16 Stunden im Rohr auf 240° erhitzt. Das stark stechend riechende Reaktionsprodukt wurde in Äther aufgenommen, vom Ungelösten filtriert und das Filtrat mit überschüssigem Anilin versetzt. Es fallen 9,4 g, die mit Wasser digeriert werden. Dann bleiben 6,8 g Benzanilid vom Schmp. 158°. Wären diese nur aus Benzoylfluorid entstanden, so hätten 3,9 g Anilinhydrofluorid in Lösung gehen müssen. Es waren nur 2,6 g wasserlöslich. Unter Vernachlässigung der geringen Löslichkeit des Benzanilids sind demnach 66,67% desselben aus Benzoylsulfofluorid und 33,33% aus Benzoessäureanhydrid entstanden.

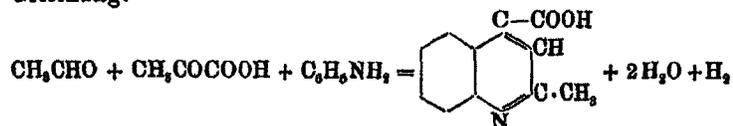
Mitteilung aus dem Chem.-techn. Laboratorium der Techn. Hochschule
München

Über die Einwirkung des Anilins und seiner Derivate auf Benzaldehyd und Brenztrauben- säure

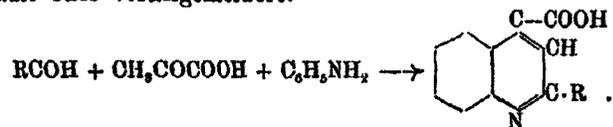
Von Hans Th. Bucherer und Raschden Russischwill

(Eingegangen am 10. Juli 1930)

Aus Brenztraubensäure und Anilin hat C. Böttinger¹⁾ vor längerer Zeit die sogenannte Aniluvitoninsäure erhalten, die sich später als 2-Methylchinolin-4-carbonsäure erwiesen hat. O. Döbner²⁾ hat einige Jahre später den Mechanismus dieser Reaktion aufgeklärt und festgestellt, daß sie gemäß der Gleichung:



verläuft oder verallgemeinert:



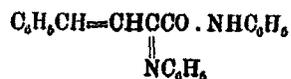
Bei Verwendung des Benzaldehydes für diese allgemeine Synthese gelangten O. Döbner und M. Giesecke³⁾ zum erstenmal im Jahre 1887 zur 2-Phenylchinolin-4-carbonsäure. Schon damals wies O. Döbner hin auf den großen Einfluß der äußeren Umstände, d. h. der Temperatur und des Mediums, auf den Reaktionsverlauf. Er stellte z. B. fest, daß bei der Einwirkung

¹⁾ Ann. Chem. 191, 321 (1878); Ber. 14, 90 (1881).

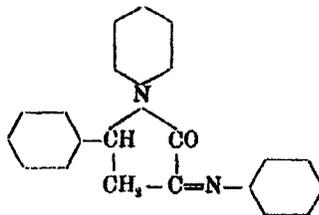
²⁾ Ann. Chem. 242, 265 (1887); Ber. 20, 278 (1887).

³⁾ Ann. Chem. 242, 291 (1887).

von Anilin auf Benzaldehyd und Brenztraubensäure in ätherischer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur nicht Phenylcinchoninsäure, sondern ein neutraler, krystallinischer Körper entsteht, der von seinem Entdecker als das Anilid der Anilcinamoylameisensäure angesprochen wurde:

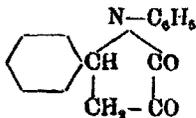


Dieser Verbindung schrieben später andere Forscher die isomere Formel



zu. Demgegenüber erhält man in alkoholischer Lösung und bei längerem Kochen neben einem zähen Harz in der Hauptsache das normale Produkt Phenylcinchoninsäure, begleitet von geringen Mengen der neutralen Verbindung.

Gelegentlich ihrer Untersuchungen über die Einwirkung von Benzalanilin auf ungesättigte α -Oxysäureester studierten R. Schiff und L. Gigli¹⁾ die Kondensation von Brenztraubensäure und Benzalanilin und konnten dabei in geringer Menge eine neue Verbindung mit dem Zersetzungspunkt 147—148° isolieren. Diesem Körper schrieben seine Entdecker die Formel eines Bihydrobiphenyl-biketopyrrols zu.



Von K. Garzarolli-Thurnlack²⁾ wurden diese Versuche wieder aufgenommen, aber unter Verwendung des Brenztraubensäureesters, statt der Säure selbst. Er konnte jedoch dabei

¹⁾ Ber. 31, 1307—1310 (1898).

²⁾ Ber. 32, 2975 (1899); Sitzungsber. d. k. k. Akad. d. Wiss. in Wien; math.-nat. Classe, Bd. CVIII, Abt. 11b, H. 214 (1899).

ausschließlich die Bildung des Döbnerschen (s. o.) Anil-diphenyldiketopyrrolidins (mit 96 Prozent. Ausbeute) beobachten. Bei der Wiederholung des Schiffschens Versuches erhielt er aus Benzalanilin und Brenztraubensäure in Benzollösung Anil-diphenyldiketopyrrolidin sowie Diphenyldiketopyrrolidin, jedoch „war die Ausbeute an beiden Verbindungen recht gering“.

Als weiteres hypothetisches Zwischenprodukt nahm K. Garzarolli-Thurnlack die α -Keto- γ -anilino- γ -phenylbuttersäure an, die durch Anlagerung der Brenztraubensäure an Benzyldenylanilin entstehen sollte.

W. Borsche¹⁾ erweiterte die Döbnersche „Synthese 2-substituierter Cinchoninsäuren aus Brenztraubensäure“ zu einer „Synthese von 3- bzw. 2,3-substituierten Chinolin-4-carbonsäuren“. Über den Reaktionsmechanismus äußerte er sich im Sinne der Garzarolli-Thurnlackschen Auffassung, wobei Garzarolli-Thurnlack²⁾ sowie W. Borsche annehmen, daß die Bildung des von O. Döbner zuerst dargestellten Anil-diphenyldiketopyrrolidins durch Kondensation eines Moleküls Anilin mit zunächst entstandenem Diphenyldiketopyrrolidin erfolgt. Wie weit im übrigen die Auffassung der oben genannten Forscher über den Reaktionsmechanismus bei der Bildung des Atophans und der Pyrrolidinderivate als richtig anerkannt werden darf, und wie schwer dieselbe mit den Beobachtungen, die während der noch zu erwähnenden Versuche gemacht wurden, in Einklang zu bringen ist, wird später berichtet. Aus den bisherigen Ergebnissen über die Einwirkung des Anilins auf Benzaldehyd und Brenztraubensäure bzw. des Benzalanilins auf Brenztraubensäure gewinnt man folgendes Gesamtbild: Läßt man die drei Komponenten gleichzeitig aufeinander einwirken, so kann die Reaktion in zwei Richtungen erfolgen. In alkoholischer Lösung und bei höherer Temperatur entsteht aus Anilin, Benzaldehyd und Brenztraubensäure hauptsächlich (mit 50—60% Ausbeute) die 2-Phenylcinchoninsäure, außerdem aber auch als Nebenprodukt die neutrale Döbnersche Verbindung $C_{22}H_{18}ON_2$. Bei gewöhnlicher Temperatur und in ätherischer

¹⁾ Ber. 41, 3884 (1908); 42, 4072 (1909). °

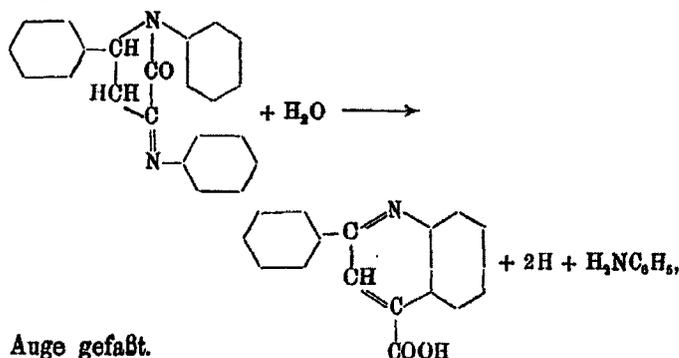
²⁾ Sitzungsber. d. k. k. Akad. d. Wiss. in Wien, math.-nat. Classe, Bd. CVIII, Abt. IIb, H. 214; Ber. 41, 3886 (1908).

scher Lösung bildet sich hauptsächlich der zuletzt genannte Körper.¹⁾

Bei der Einwirkung des Benzylidenanilins auf Brenztraubensäure bzw. Brenztraubensäureester in verschiedenen Lösungsmitteln entsteht nach K. Garzarolli-Thurnlack²⁾ in allen Fällen die Verbindung $C_{22}H_{18}ON_2$, die mit einer Ausnahme das weitaus überwiegende Hauptprodukt bildet. Als „Ausnahme“ bezeichnet K. Garzarolli-Thurnlack die Bildung des Diphenyldiketopyrrolidins aus Benzylidenanilin und Brenztraubensäure, die sich nach seiner Angabe sowie nach der Angabe von R. Schiff und L. Gigli³⁾ in Benzollösung mit recht geringer Ausbeute durchführen läßt.

Es wurde nun die Döbnersche Atophansynthese nochmals in Angriff genommen und die Wechselwirkung zwischen Anilin, Benzaldehyd bzw. Benzalanilin und Brenztraubensäure einem eingehenden Studium unterzogen. Die Synthese nach O. Döbner liefert jedoch im günstigsten Falle eine Ausbeute von etwa 50% (s. o.) der theoretisch zu erwartenden Menge des Atophans; die andere Hälfte der Ausgangsmaterialien verwandelt sich in eine unerquickliche, harzartige Masse.

Vor allem wurde auch die Umlagerung des Döbnerschen Neutralkörpers, $C_{22}H_{18}ON_2$, in Phenylcinchoninsäure, nach dem Schema:



ins Auge gefaßt.

¹⁾ O. Döbner u. M. Gieseke, Ann. Chem. 242, 291 (1887).

²⁾ Sitzungsber. d. k. k. Akad. d. Wiss. in Wien; math.-nat. Classe, Bd. 108, a. a. O. Vgl. dagegen die deutschen Patentanmeldungen C 20870, 22125 u. 22127 der Klasse 12p.

³⁾ Ber. 31, 1310 (1898).

A. Theoretischer Teil

I. Bildung des Diphenyldiketopyrrolidins aus Anilin, Benzaldehyd und Brenztraubensäure oder aus Benzalanilin und Brenztraubensäure

In zahlreichen Versuchen, unter Verwendung der verschiedensten Lösungsmittel bei wechselnden Temperaturen, wurde zunächst festgestellt, daß in allen Fällen bei der Einwirkung des Anilins auf Benzaldehyd und Brenztraubensäure eine Verbindung entsteht, die sich später als identisch mit dem von R. Schiff und L. Gigli¹⁾ dargestellten Diphenyldiketopyrrolidin erwiesen hat. Die Substanz wurde sogar bei der Durchführung der Döbnerschen Atophansynthese neben Atophan und Döbnerschem „Anil-anilid“ in kleiner Menge (8,5%) isoliert. Auch beim kurzen Erwärmen eines Gemisches von Benzalanilin und Brenztraubensäure ohne Lösungsmittel entstand sie in beträchtlicher Menge neben dem „Anil-anilid“. Die Bildung des Diphenyldiketopyrrolidins aus Anilin, Benzaldehyd und Brenztraubensäure wird durch niedere Temperatur (um 0°) und besonders durch die Gegenwart von Eisessig begünstigt.

K. Garzarolli-Thurnlack konnte bei dem Versuch, Diphenyldiketopyrrolidin aus Benzalanilin und Brenztraubensäure in ätherischer Lösung darzustellen, nur Döbnersches Anil-anilid isolieren. Merkwürdigerweise wurde gerade unter diesen Reaktionsbedingungen, allerdings bei niedriger Temperatur (5–7°), das Schiffsche Diphenyldiketopyrrolidin in reichlichen Mengen isoliert (Ausbeute an Döbnerschem Körper 30%, an Schiffischem Körper 48%). Auch wurde bei der Einwirkung des Anilins auf Benzaldehyd und Brenztraubensäure in anderen Lösungsmitteln die reichliche Bildung des Schiffschen Körpers beobachtet. So wurden in

Ligroin	75 %	an Schiffischem,	5 %	an Döbnerschem Körper,
Benzol	80	„	10	„
Eisessig	70	„	„	„

erhalten (die Zahlen beziehen sich auf die Rohprodukte). Die besten Ausbeuten an Diketopyrrolidin ergaben sich im Laufe

¹⁾ A. a. O.

der Versuche bei der Einwirkung der Brenztraubensäure auf Benzalanilin bei 5—8°, unter Verwendung von Eisessig als Lösungsmittel.

a) Einfluß des Mediums auf den Reaktionsverlauf

Auf den Verlauf der hier behandelten Reaktion scheint die Gegenwart des Eisessigs von erheblichem Einfluß zu sein. Ist Eisessig anwesend, so ist für den Verlauf nur noch die Temperatur maßgebend; denn durch Zugabe von Eisessig kann man, bei der Wechselwirkung zwischen den drei bzw. zwei eben erwähnten Komponenten in verschiedenen Lösungsmitteln (Äther, Benzol, Alkohol), die Bildung des Döbnerschen Anilanilids sowie des Atophans ausschalten und die Reaktion ausschließlich zugunsten der Diphenyldiketopyrrolidinbildung gestalten.

b) Einfluß der Substituenten (NO₂) im Benzolkern des Anilins

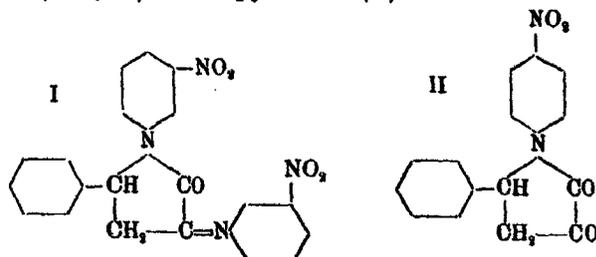
Wie schon vorher angedeutet wurde, üben einige in die Brenztraubensäure sowie in den Phenylkern des Anilins eingeführte Substituenten denselben Einfluß auf den Reaktionsverlauf aus wie Eisessig (nämlich im Sinne der Entstehung der Diketopyrrolidine). W. Borsche¹⁾ versuchte, durch Anwendung der vier monosubstituierten Brenztraubensäuren, nämlich der Phenyl-, Nitrophenyl-, Benzoyl- und Benzylbrenztraubensäure, entsprechende Cinchoninsäurederivate nach O. Döbner zu erhalten. Dabei stellte er fest, daß die Neigung der Brenztraubensäure, sich zu Chinolinderivaten zu kondensieren, durch die Substitution ganz erheblich abgenommen hatte. Nur die Benzylbrenztraubensäure vereinigte sich mit Anilin und Benzaldehyd zu 2-Phenyl-3-benzylcinchoninsäure, und auch diese entstand nur in untergeordnetem Maße, während die übrigen drei Derivate der Brenztraubensäure glatt und ausschließlich in die entsprechenden Diketopyrrolidine übergingen (Über die Acetylbrenztraubensäureester vgl. die deutschen Patente 280971, 288805 und 290531).

W. Borsche²⁾ untersuchte außerdem noch die drei isomeren Nitroaniline auf ihre Kondensationsfähigkeit mit Benz-

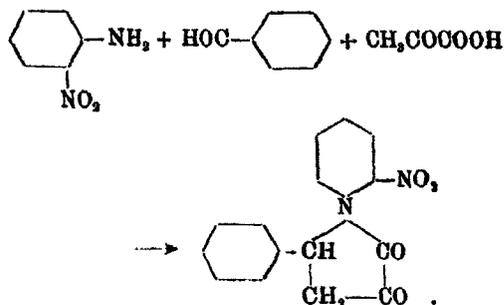
¹⁾ Ber. 42, 4073 (1909).

²⁾ Ber. 41, 8888 (1908).

aldehyd und Brenztraubensäure. Dabei beobachtete er, daß sie sich überraschenderweise überhaupt nicht zu Cinchoninsäuren vereinigen ließen. Nach seinen Angaben wurde *o*-Nitranilin trotz mannigfacher Abänderung der Versuchsbedingungen unverändert zurückgewonnen, *m*-Nitroanilin gab 1-Nitrophenyl-2-phenyl-4-nitroanil-5-ketopyrrolidin (I), und *p*-Nitroanilin vereinigte sich mit Benzaldehyd und Brenztraubensäure zu 1-Nitrophenyl-2-phenyl-4,5-diketopyrrolidin (II).

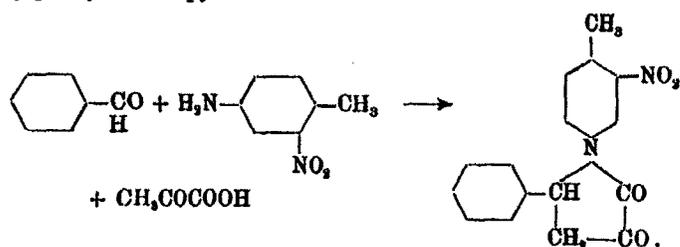


Bei Wiederholung dieser Versuche bestätigten unsere Ergebnisse im wesentlichen die von W. Borsche gemachten Beobachtungen; es gelang jedoch, auch *o*-Nitranilin zur Kondensation zu bringen: es entstand ein krystallinischer Körper, dessen Analyse sowie sonstiges Verhalten auf die Formel $C_{16}H_{13}O_4N_2$, also auf eine Pyrrolidinbildung hindeuteten:



Ein ähnlicher Einfluß der Nitrogruppe auf den Reaktionsverlauf wurde noch an anderer Stelle beobachtet. Gelegentlich der Untersuchung des *m*-Tolylendiamins auf seine Kondensationsfähigkeit mit Benzaldehyd und Brenztraubensäure entstand das gewünschte Aminomethylatophan. Auf Grund der bekanntlich größeren Reaktionsfähigkeit der in *p*-Stellung zur

Methylgruppe befindlichen NH_2 -Gruppe wurde angenommen, daß nur diese und nicht die andere sich an der Bildung des Chinolinringes beteiligt. Jedoch war es wünschenswert, diese Annahme experimentell zu beweisen. Zu diesem Zwecke wurde das entsprechende 3-Nitro-p-toluidin mit Benzaldehyd und Brenztraubensäure in alkoholischer Lösung zur Kondensation gebracht, um, durch Reduktion des daraus zu erwartenden Nitromethylatophans, das Aminoderivat zu erhalten, das identisch mit dem aus m-Toluyldiamin erhältlichen Atophanderivat sein sollte; vorausgesetzt natürlich, daß die vorerwähnte Annahme richtig war. Bei diesem Versuch ließ sich aber ein Atophanderivat nicht isolieren. Die Reaktion verlief ausschließlich im Sinne der Borscheschen Reaktion, und es entstand ein gelber krystallinischer Körper, der sich als Nitrotolylphenyl-diketopyrrolidin erwies:



Wie aus alledem zu ersehen ist, beeinflussen Substituenten ganz bestimmten Charakters (die NO_2 -Gruppe im Benzolkern des Anilins, die Phenyl-, Nitrophenyl- und Acylgruppen in der Brenztraubensäure) den Reaktionsverlauf ausschließlich zugunsten der Diketopyrrolidinbildung.

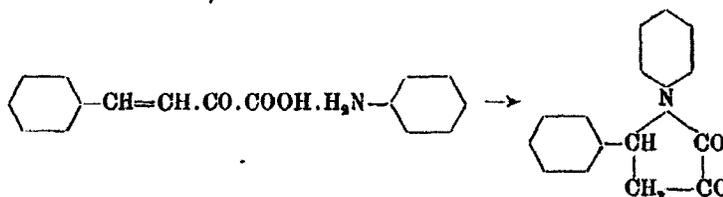
II. Umlagerung des Anilinsalzes der Cinnamoylameisensäure zu Diphenyldiketopyrrolidin

Nachdem die Bildung des Diphenyldiketopyrrolidins aus Anilin, Benzaldehyd und Brenztraubensäure unter allen Versuchsbedingungen beobachtet wurde, und nachdem es ferner gelang, die Kondensation des Benzalanilins mit Brenztraubensäure ausschließlich zugunsten der Diketopyrrolidinbildung zu gestalten, war es von Interesse, zu untersuchen, wie diese drei Komponenten bei einer anderen Kombination sich verhalten würden.

Zu diesem Zwecke wurden Anilin und Cinnamoylameisensäure auf ihre Wechselwirkung geprüft; dabei wurde folgendes festgestellt:

Läßt man auf eine alkoholische oder ätherische Lösung der nach E. Erlenmeyer jun.¹⁾ dargestellten festen Cinnamoylameisensäure unter guter Kühlung Anilin einwirken, so entsteht das Anilinsalz der Säure. Mit Soda wird dasselbe naturgemäß gespalten, und die Säure läßt sich aus dem Reaktionsgemisch durch Ausäthern des Anilins und Ansäuern wieder gewinnen. Erwärmt man aber die alkoholische Lösung des Anilinsalzes, so tritt sofort eine Umlagerung ein, und es entsteht ein weißer krystallinischer Körper, der durch verdünnte Alkalien nicht mehr zu spalten ist und sich als identisch mit dem aus Benzalanilin und Brenztraubensäure dargestellten Diphenyldiketopyrrolidin erweist.

Die Reaktion, die durch das Schema



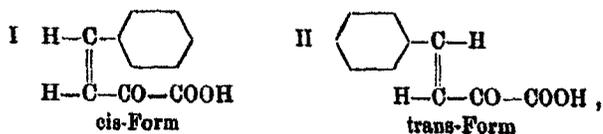
veranschaulicht wird, verläuft quantitativ und liefert reines Endprodukt.

Diese Reaktion kann einerseits zur Aufklärung der Stereoisomerieverhältnisse bei der Cinnamoylameisensäure herangezogen werden (vgl. Abschnitt III), und andererseits gestattet sie einen Einblick in den Reaktionsmechanismus bei der Diphenyldiketopyrrolidinbildung.

III. Über die Stereoisomerie der beiden Cinnamoylameisensäuren

Wegen der Doppelbindung verlangt die Theorie bekanntlich die Existenz zweier stereoisomerer Cinnamoylameisensäuren, nach den Konfigurationsformeln:

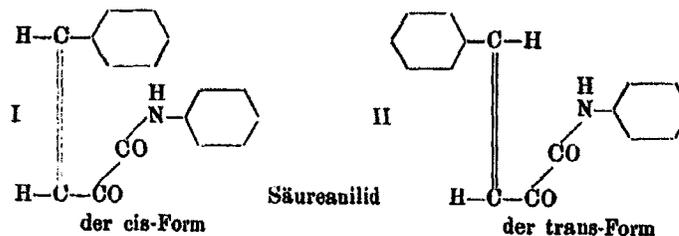
¹⁾ Ber. 30, 2527 (1903).



ähnlich wie bei der Zimtsäure.

Es sind tatsächlich auch zwei isomere Cinnamoylameisensäuren bekannt: eine feste und eine ölige Säure.¹⁾

Die Frage, welcher von beiden Säuren die cis- und welcher die trans-Form zukommt, ist bis jetzt, soviel bekannt, ungelöst geblieben. Nimmt man an, daß bei dem Übergang des Anilinsalzes der festen Cinnamoylameisensäure in Diphenyldiketopyrrolidin intermediär Säureamidbildung erfolgt, so sind die beiden theoretisch möglichen Fälle durch die Formeln I und II auszudrücken:



Auf Grund einer räumlichen Betrachtung ist anzunehmen, daß die Umlagerung in das Pyrrolidinderivat bei II leicht vor sich gehen wird, während bei I gewisse sterische Hindernisse zu überwinden wären.

Ähnliche Ringschlüsse sind bekannt: So erhielt z. B. L. Knorr²⁾ aus Zimtsäurephenylhydrazid das 1,5-Diphenyl-3-pyrazolidon und E. Muckermann³⁾ aus Zimtsäurehydrazid und Hydraziden anderer ungesättigter Säuren entsprechende Pyrazolidone.

Da das Anilinsalz der festen Cinnamoylameisensäure schon bei der Schmelzpunktsbestimmung ungefähr den Schmelzpunkt des Diphenyldiketopyrrolidins zeigt und beim kurzen Erwärmen

¹⁾ L. Claisen u. Claparède, Ber. 14, 2472 (1881); E. Erlenmeyer, Ber. 36, 2527 (1909).

²⁾ Ber. 20, 2059 (1887).

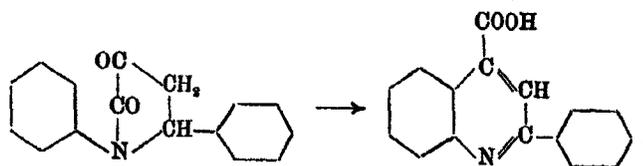
³⁾ Ber. 42, 8449 (1909).



in alkoholischer Lösung sich leicht und quantitativ in das Pyrrolidinderivat umlagert, so liegt der Gedanke nahe, für die feste Cinnamoylameisensäure die *trans*-Formel II anzunehmen; für die ölige Säure bliebe dann die *cis*-Form I. Diese Annahme wird noch dadurch verstärkt, daß man allgemein auf Grund der Erfahrung den höher schmelzenden Stereoisomeren die *trans*-Form zuschreibt.

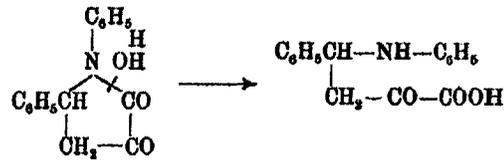
IV. Umlagerungsversuche mit Diphenyldiketopyrrolidin und Aufspaltung desselben zu der γ -Anilino- γ -phenyl- α -ketobuttersäure

Da das Diphenyldiketopyrrolidin, theoretisch betrachtet, dem Atophan näher steht als Döbners Anildiphenyldiketopyrrolidin, und da das erstere durch einfache Kondensation des Benzalanilins mit Brenztraubensäure in Eisessiglösung mit verhältnismäßig zufriedenstellender Ausbeute zugänglich gemacht wurde, so wurde die ursprüngliche Absicht, die Umlagerung des Döbnerschen Körper in Atophan zu bewirken, auf das Diphenyldiketopyrrolidin selbst übertragen:



Die früheren Forscher beschreiben auffälligerweise den Körper als recht unbeständig: Er sollte sich nämlich schon beim Auflösen in Alkohol in der Wärme in eine sirupartige Masse verwandeln. Nachdem es möglich war, den Schiff'schen Körper in größeren Mengen darzustellen, ließ sich auch der Reinheitsgrad erhöhen. Diphenyldiketopyrrolidin stellt eine silberweiß glänzende krystallinische Substanz dar, die unter gleichzeitiger Zersetzung bei 161° (nach R. Schiff 147—148 $^{\circ}$) schmilzt. Die angebliche Unbeständigkeit des Körpers konnte nicht bestätigt werden: man kann ihn stundenlang in Alkohol, Benzol und Eisessig kochen und aus diesen Lösungen umkrystallisieren, ohne merkliche Zersetzung wahrzunehmen. Diphenyldiketopyrrolidin ist gegen kalte verdünnte Säuren sowie Alkalien beständig. In konz. Schwefelsäure löst sich der Körper

mit rotbrauner Farbe und erleidet dabei scheinbar eine Veränderung: jedoch lassen sich durch Verdünnen mit Wasser nur geringe Mengen einer vom Ausgangsmaterial verschiedenen Substanz gewinnen. Löst man den Körper in nur 80 Prozent Schwefelsäure, so läßt sich unter bestimmten Bedingungen eine Säure isolieren; diese ist aber sehr unbeständig. Da es nicht gelang, sie rein zu erhalten, wurden einige ihrer Salze dargestellt. Die Analyse des Calciumsalzes ($C_{32}H_{26}O_6Ca$) deutet darauf hin, daß eine Spaltung der Säureamidbindung:



eingetreten ist.

Es gelang nicht, die Säure in das Ausgangsmaterial zurückzuverwandeln oder sonstige Umlagerungsprodukte zu isolieren. Zwar geht die Säure beim Stehen in eine unlösliche Substanz über, die aber nicht mit der Schiffschen identisch ist.

Bei der Einwirkung 80 Prozent Schwefelsäure entsteht noch ein anderer, in Alkalien unlöslicher, vom Diketopyrrolidin verschiedener Körper, der nicht weiter untersucht wurde. Anders verhält sich Diketopyrrolidin in alkoholischer Kalilauge: Läßt man auf das Pyrrolidinderivat (2,5 g) bei Zimmertemperatur ein Gemisch aus 25 ccm Alkohol und 6 ccm 35 Prozent Kalilauge einwirken, so geht nach einigen Tagen fast alles in Lösung. Durch starkes Verdünnen mit Wasser tritt milchige Emulsion ein, und es fällt eine harzartige Masse aus; dasselbe geschieht auf Zusatz überschüssiger Säure.

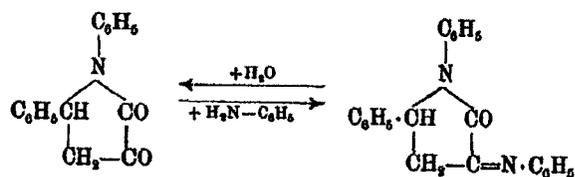
Säuert man das Reaktionsgemisch aber ganz vorsichtig mit verdünnter Schwefelsäure an, bis es eben kongosauer reagiert, fügt etwa 10 ccm Wasser hinzu und filtriert nach einigem Stehen ab, so fällt im Filtrat nach 3—5 tägigem Stehen ein krystallinischer Niederschlag in reichlicher Menge aus, der sich nunmehr als identisch mit dem Ausgangsmaterial erweist. Vielleicht hat hier eine Aufspaltung des Schiffschen Körpers zum Natriumsalz einer Säure stattgefunden, die jedoch mit Atophan nicht identisch ist. Es erscheint also aussichtslos, auf

diese Weise die Umlagerung des Diphenyldiketopyrrolidins in Atophan zu bewirken. Auch die Versuche einer Umlagerung mit Hilfe der Zinkchloridschmelze (ähnlich wie bei der Flav-anilinsynthese aus Acetanilid) führten nicht zum Ziele.

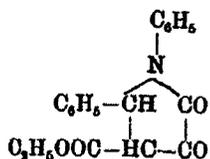
V. Reaktion des Diphenyldiketopyrrolidins mit Phenylhydrazin in äquimolekularen Mengen

Es lag nahe, zur Charakterisierung des Diphenyldiketopyrrolidins die Ketogruppe durch die bekannten Reaktionen nachzuweisen. Dabei trat jedoch eine außerordentliche Trägheit der beiden Carbonylgruppen zutage, was nicht zu erwarten war bei der Analogie des Schiff'schen Körpers mit Isatin und wenn man ferner die bekannte Tatsache in Betracht zieht, daß die Brenztraubensäure selbst, deren Rest ja in dem Diphenyldiketopyrrolidin noch erkennbar ist, Aldehyde und Ketone aus ihren Hydrazonen zu verdrängen vermag.¹⁾

Der Versuch, zunächst Anilin mit Diphenyldiketopyrrolidin im Sinne der Reaktion:



zur Kondensation zu bringen, gelang nicht. Auch war es bis jetzt unmöglich, die Reaktion in umgekehrter Richtung durchzuführen und Diphenyldiketopyrrolidin durch Hydrolyse des Döbnerschen Anilinderivates zu erhalten. Dagegen führten die Versuche, das Pyrrolidin mit Phenylhydrazin zu kondensieren, zu eigenartigen Ergebnissen. Wenn R. Schiff und C. Bertini²⁾, die aus Benzalanilin und Oxalessigester den Diphenyldiketopyrrolidin-carbonsäureester dargestellt haben, mit Phenyl-



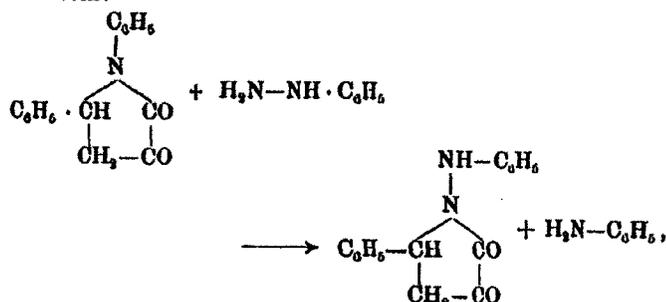
¹⁾ E. Fischer, Ann. Chem. 253, 57 (1889).

²⁾ Ber. 30, 601 (1897).

hydrazin kein analysierbares Hydrazon erhielten, so konnte man dies durch den Enolcharakter der Verbindung erklären. Da aber das Diphenyldiketopyrrolidin keinerlei Anzeichen für das Vorhandensein der Enolform aufweist¹⁾, hätte man eine größere Reaktionsfähigkeit gegenüber dem Phenylhydrazin wohl erwarten können; jedoch reagierte Phenylhydrazin mit Diphenyldiketopyrrolidin erst bei längerem Kochen in alkoholischer Lösung. Es entstand ein gelber, krystallinischer Körper von der Zusammensetzung $C_{16}H_{14}O_2N_2$, der in Äther, Benzol und Chloroform außerordentlich leicht löslich war und aus diesen Lösungen in gut ausgebildeten 0,5—1 cm langen Nadeln krystallisierte. Überraschenderweise wurde festgestellt, daß die neue Substanz in verdünnten Alkalien leicht löslich ist und daraus durch Ansäuern unverändert ausfällt. Die Reaktion verlief also anders als man erwartet hatte, und es fehlten zunächst Anhaltspunkte für ihre Formulierung. Im Laufe der mehrfach wiederholten Versuche wurde im Filtrat viel Anilin nachgewiesen. Es lag zunächst der Gedanke nahe, die Anilimbildung der Zersetzung des Phenylhydrazins und die Löslichkeit in Alkalien der Aufspaltung des Lactamringes und der dadurch verursachten Entstehung einer COOH-Gruppe zuzuschreiben. Indes zeigten die weiteren Versuche, daß diese Annahme falsch war. Als Diphenyldiketopyrrolidin mit p-Phenylhydrazinsulfonsäure in alkoholischer Lösung zur Kondensation gebracht wurde, konnte aus dem Reaktionsgemisch nach dem vorsichtigen Verdampfen des Alkohols und Neutralisieren mit Natronlauge beim Destillieren unter vermindertem Druck die ungefähr entsprechende Menge Anilin erhalten werden. Da aber Phenylhydrazinsulfonsäure unmöglich zum Anilin abgebaut sein konnte, so lag der Schluß nahe, daß in beiden Fällen das auftretende Anilin aus dem Diphenyldiketopyrrolidin stammte. Darnach und auf Grund der Analyse, wonach die neue Verbindung fast den doppelten N-Gehalt wie das Diphenyldiketopyrrolidin aufweist, war ferner anzunehmen, daß statt des abgespaltenen Anilins das Phenylhydrazin in den Pyrrolidinring eingetreten ist. Vom Phenylhydrazin ist zudem bekannt, daß es aus Säureamiden und Säureaniliden Ammoniak bzw. Anilin

¹⁾ Ber. 30, 601 (1897).

abzuspalten und an deren Stelle zu treten vermag. In diesem Sinne dürfte auch im vorliegenden Fall die Reaktion verlaufen sein:

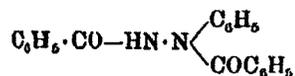


obwohl die Lösung der beiden Kohlenstoff-Stickstoffbindungen zu einigen Bedenken Anlaß geben könnte.

Nimmt man jedoch an, daß die Reaktion zwischen 1 Mol. Phenylhydrazin und 1 Mol. Diphenyldiketopyrrolidin so verläuft, wie vorhin auseinandergesetzt, so wird auch das Verhalten des entstandenen Körpers Alkalien gegenüber leicht verständlich. Denn es ist bekannt, daß Phenylhydrazin durch Einführung von Acylgruppen in den Hydrazinrest seinen basischen Charakter verliert. So löst sich z. B. das Benzoylphenylhydrazin



in verdünnter warmer Kalilauge und wird durch Säuren wieder gefällt¹⁾, und das Dibenzoylphenylhydrazin



verhält sich gleichfalls wie eine Säure.²⁾

Gemäß obiger Formulierung wird nun der Säurerest der an und für sich starken Brenztraubensäure in das Phenylhydrazin eingeführt, und so scheint es durchaus erklärlich, daß dadurch dem Hydrazinderivat, genau wie beim Benzoylphenylhydrazin, die Eigenschaften einer Säure verliehen werden. Daß tatsächlich die NH-Gruppe der neuen Verbindung gemäß unserer Annahme diejenige ist, die die Alkalilöslichkeit der Substanz

¹⁾ E. Fischer, Ann. Chem. 190, 125 (1878); Bamberger, Ber. 27, 162 (1894).

²⁾ E. Fischer, Ann. Chem. 190, 128 (1878).

VI. Verhalten des Diphenyldiketopyrrolidins gegen überschüssiges Phenylhydrazin

Die Verbindung $C_{16}H_{14}O_2N_2$ entsteht aus 1 Mol. Diphenyldiketopyrrolidin und 1 Mol. Phenylhydrazin in fast quantitativer Ausbeute. Nimmt man dagegen etwa 10% Überschuß an Phenylhydrazin, so entsteht, unter sonst gleichen Reaktionsbedingungen, zwar in der Hauptsache die Verbindung $C_{16}H_{14}O_2N_2$, daneben aber ein anderer gelblicher krystallinischer Körper im Mengenverhältnis etwa 1,5:10. Die Trennung der beiden Körper wird durch ihre verschiedene Löslichkeit erleichtert. Nimmt man geeignete Mengen des Lösungsmittels, so fällt nach beendeter Reaktion zuerst die neue Substanz in schönen Krystallstäbchen vom Zersetzungspunkt $123-124^\circ$ aus, während die Verbindung $C_{16}H_{14}O_2N_2$ in Lösung bleibt. Man kann auch durch Behandeln des Reaktionsgemisches mit etwa 3 Prozent. Natronlauge die Verbindung $C_{16}H_{14}O_2N_2$ von dem in Alkalien vollständig unlöslichen Nebenprodukt trennen.

VII. Einwirkung von Phenylhydrazin auf den Döbnerschen Körper

Eine dem Reaktionsprodukt aus überschüssigem Phenylhydrazin und Diphenyldiketopyrrolidin analoge Substanz scheint zu entstehen, wenn der Döbnersche Körper, das Anil des Diphenyldiketopyrrolidins, mit Phenylhydrazin zur Reaktion gebracht wird. Die Reaktion verläuft zwar etwas träger, aber man kann dennoch gute Ausbeute erzielen, wenn man das Reaktionsgemisch längere Zeit (10—20 Stunden) kocht. Der neue Körper besitzt dieselbe Krystallform, Löslichkeit und denselben Zersetzungspunkt ($123-124^\circ$) wie das soeben unter VII erwähnte, in Alkali unlösliche Nebenprodukt aus dem Pyrrolidin und überschüssigem Phenylhydrazin. Auch die Analysen ergaben ziemlich übereinstimmende Werte, die für eine gemeinsame Bruttoformel, vielleicht $C_{16}H_{14}ON_2$, sprechen (das Hauptprodukt aus Diketopyrrolidin und Phenylhydrazin besitzt die Formel $C_{16}H_{14}O_2N_2$). Auch in einem weiteren Punkt zeigen die beiden Verbindungen gleiches Verhalten: In konz. Schwefelsäure lösen sie sich mit rotbrauner Farbe, und ein Körnchen $FeCl_3$

genügt schon, um ein tiefe, violettblaue Färbung hervorzurufen (sehr empfindliche Pyrazolinreaktion).¹⁾

Zur Aufstellung einer Strukturformel für die beiden, vermutlich identischen Verbindungen genügen die bisherigen Feststellungen noch nicht; es besteht aber die Absicht, diese eigenartige Verdrängungsreaktion des Phenylhydrazins weiter zu verfolgen.

Versuche, die Ausbeute an Atophan durch Verwendung anderer Lösungsmittel, wie Propyl-, Butyl-, Amylalkohol und Phenol zu verbessern, führten nicht zum Ziel. Es wurden im Gegenteil Ausbeuten von nur 12—20% der Theorie festgestellt.

Eine andere Frage schien noch von Wichtigkeit, nämlich die Frage, was mit dem Wasserstoff, der ja nach der Reaktionsgleichung:



in großen Mengen entstehen sollte, geschieht.

Da bei der Döbnerschen Atophansynthese das Auftreten gasförmigen Wasserstoffes nicht wahrzunehmen ist, und im günstigsten Falle bei der Synthese nur 50—55% der theoretisch zu erwartenden Atophanmenge entstehen, während die andere Hälfte der Ausgangsmaterialien sich in eine harzartige Masse verwandelt, so ist wohl anzunehmen, daß der entstandene Wasserstoff in dem Reaktionsgemisch sekundäre Reaktionen hervorruft, und daß die dadurch sich bildenden Hydrierungsprodukte nicht mehr imstande sind, sich an der Cinchoninsäurebildung zu beteiligen.

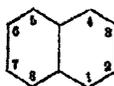
Bemerkenswert ist, daß bei einem Kondensationsversuch mit p-Acet-m-toluyldiamin, Benzaldehyd und Brenztraubensäure das Auftreten gasförmigen Wasserstoffes in größeren Mengen beobachtet werden konnte. Es entstand dabei eine ziemlich unbeständige sodalösliche Säure, die wohl 5-Acetylamino-8-methylatophan sein konnte. Die Substanz wurde infolge Zeitmangels vorerst nicht untersucht.

¹⁾ K. Auwers u. H. Voss, Ber. 42, 4411 (1909).

VIII. Synthese einiger Atophanderivate aus Benzaldehyd, Brenztraubensäure und m-Toluylendiamin sowie substituierten m-Toluylendiaminen

Anschließend wurden einige Atophanderivate und die dazugehörigen Zwischenprodukte dargestellt, deren kurze Übersicht durch die umstehende Tabelle wiedergegeben ist. Für den Aufbau der neuen Atophanderivate wurden naturgemäß die bisherigen Erfahrungen bezüglich der pharmakologisch maßgebenden konstitutiven Momente in Betracht gezogen.

Aus den zahlreichen Untersuchungen über die Atophanderivate und über die dem Atophan strukturell ähnlichen Stoffe sowie über die Frage, welche Teile des Moleküls für das Zustandekommen der eigenartigen und wichtigen harnsäureausschwemmenden Wirkung notwendig sind, geht hervor, daß die ihrem Wesen nach noch nicht restlos geklärte Wirkung des Atophans auf die Harnsäure-Ausscheidung die Gegenwart eines Chinolinkernes, eines in 2-Stellung befindlichen Arylrestes und einer in 4-Stellung befindlichen Carboxylgruppe verlangt.¹⁾



Nach R. Ciusa und R. Luzzatto²⁾ wurde die Anwesenheit einer Aminogruppe in 6-Stellung als schädlich, in 8-Stellung hingegen als unschädlich befunden. Eine Methylgruppe in 6-Stellung macht das Atophanderivat weniger bitter und beeinträchtigt die Wirkung nicht.³⁾ Die Veresterung der Carboxylgruppe macht das Präparat zwar geschmacklos, bewirkt jedoch keine Vermehrung der Harnsäureausscheidung⁴⁾, sie verlangsamt aber die Wirkung, was nach E. Impens auf die Schwerlöslichkeit der Ester zurückzuführen ist. Einführung der Hydroxylgruppe in den Benzolkern erhöht in gewissen Fällen die Atophanwirkung.⁵⁾

¹⁾ E. Impens, Chem. Zentralbl. 1914, I, S. 568; J. v. Braun u. L. Brauns, Ber. 60, 1254 (1927).

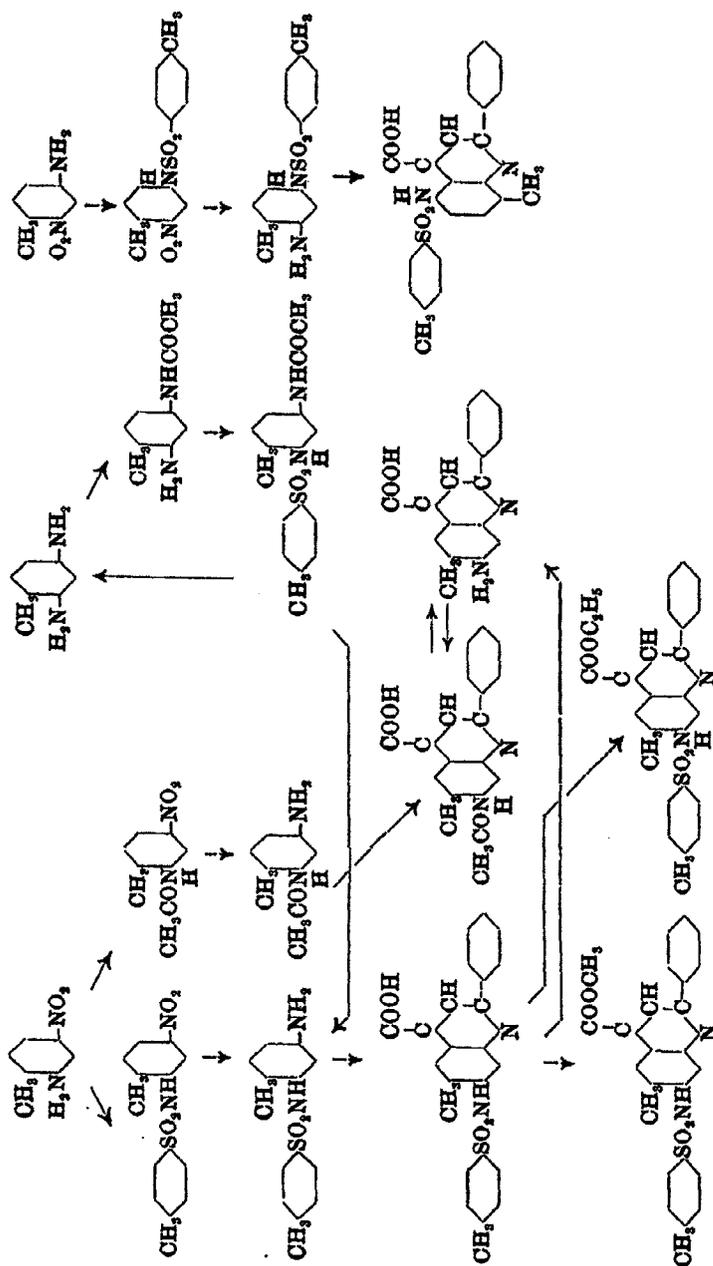
²⁾ Atti, R. Accad dei Lincei Roma (V) 22, I, 305 (1913).

³⁾ S. Fränkel, Die Arzneimittelsynthese S. 809, 5. Aufl.

⁴⁾ a. a. O.

⁵⁾ S. Fränkel, Die Arzneimittelsynthese, S. 807, 5. Aufl.

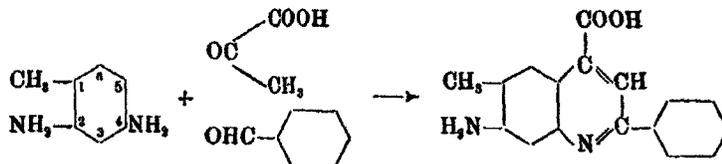
Schema I
Toluolsulfonylverbindungen des m-Toluyldiamins und die daraus dargestellten Atophanderivate



Unter Berücksichtigung aller dieser Erfahrungstatsachen schien es von Interesse, sich des *m*-Toluyldiamins als Atophankomponente zu bedienen. Vorausgesetzt, daß diese Reaktion im Sinne der Döbnerschen Cinchoninsäurebildung:

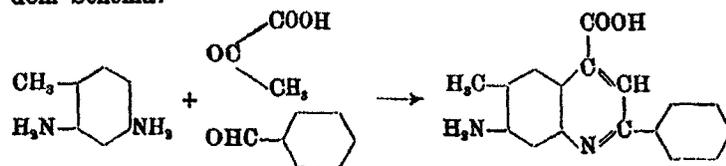


phankomponente zu bedienen. Vorausgesetzt, daß diese Reaktion im Sinne der Döbnerschen Cinchoninsäurebildung:



verläuft, könnte man, infolge der größeren Reaktionsfähigkeit des in 5-Stellung befindlichen Wasserstoffatoms, eine günstigere Gestaltung der Synthese erwarten. Das Vorhandensein der Methylgruppe in 6-Stellung sowie die Veresterung der Carboxylgruppe könnten den bitteren Geschmack des Atophanderivats beseitigen, und gleichzeitig ließe sich, durch die Einführung des Toluolsulfonylrestes in die freie Aminogruppe, deren etwaige schädliche Wirkung paralisieren und vor allem die Löslichkeit des Esters im Verdauungstraktus erhöhen.

So wurde zunächst *m*-Toluyldiamin¹⁾ auf die Kondensationsfähigkeit mit Benzaldehyd und Brenztraubensäure untersucht. Die Reaktion in alkoholischer Lösung verläuft nach dem Schema:

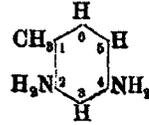


und liefert einigermaßen gute Ausbeuten (etwa 67% der Theorie), die durch Anwendung absoluten Alkohols als Lösungsmittel sich bis auf etwa 80% erhöhen lassen.

Dabei entsteht in geringer Menge ein gelbgraues Nebenprodukt, das vorerst nicht weiter untersucht wurde.

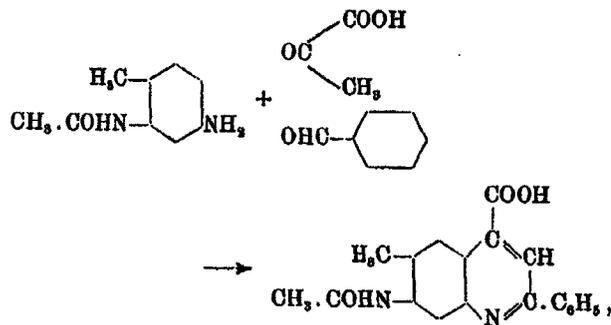
¹⁾ Hoffmann, dies. Journ. 1861, 518; Nölting u. Collin, Ber. 17, 268 (1884).

Obwohl, wie erwähnt, anzunehmen war, daß die in 4-Stellung befindliche Aminogruppe sich an der Chinolinring-



bildung beteiligt, wurde versucht, diese Annahme auch experimentell zu stützen. Das zu diesem Zweck verwendete 4-Amino-2-nitro-1-toluol führte jedoch ausschließlich zu einem alkalilöslichen Diketopyrrolidin (vgl. S. 96).

Als dann wurde ein anderer Weg eingeschlagen. Aus dem nach O. Wallach¹⁾ dargestellten *o*-Acet-*m*-toluylendiamin gelang es, durch Kondensation mit Benzaldehyd und Brenztraubensäure in alkoholischer Lösung einen gelben krystallinischen Körper zu erhalten:



der sich als Acetylaminoatophan erwies. Durch Abspaltung der Acetylgruppe gelangt man zum 7-Amino-6-methylatophan, das mit dem aus *m*-Toluyldiamin dargestellten Aminomethylatophan identisch ist.

Andererseits wurde das gleiche Acetylderivat durch unmittelbare Acetylierung der aus *m*-Toluyldiamin erhaltenen 2-Phenyl-6-methyl-7-aminochinolin-4-carbonsäure dargestellt.

Demgegenüber gelang es merkwürdigerweise, trotz mehrfach abgeänderter Versuchsbedingungen, nicht, den Toluol-

¹⁾ Ann. Chem. 234, 860 (1886).

sulfonylrest unmittelbar in die Aminogruppe dieses Aminomethylatophans einzuführen.

Das gewünschte Toluolsulfonylderivat wurde jedoch auf andere Weise erhalten. Zunächst wurde das 2-Toluolsulfonylamino-p-toluidin auf zwei Wegen zugänglich gemacht: einerseits durch Kondensation des nach Nölting und Collin¹⁾ dargestellten 4-Nitro-2-amino-1-toluols mit p-Toluolsulfochlorid und darauffolgende Reduktion und andererseits durch Kondensation des 4-Acetyl-m-toluyldiamins²⁾ mit Toluolsulfochlorid und nachherige Abspaltung der Acetylgruppe. Das auf diese Weise entstandene Monotoluolsulfonyl-m-toluyldiamin reagiert mit Benzaldehyd und Brenztraubensäure in alkoholischer Lösung unter Bildung des entsprechenden Atophanderivats. Die zuletzt genannten Reaktionen werden durch folgendes Schema auf S. 112 wiedergegeben.

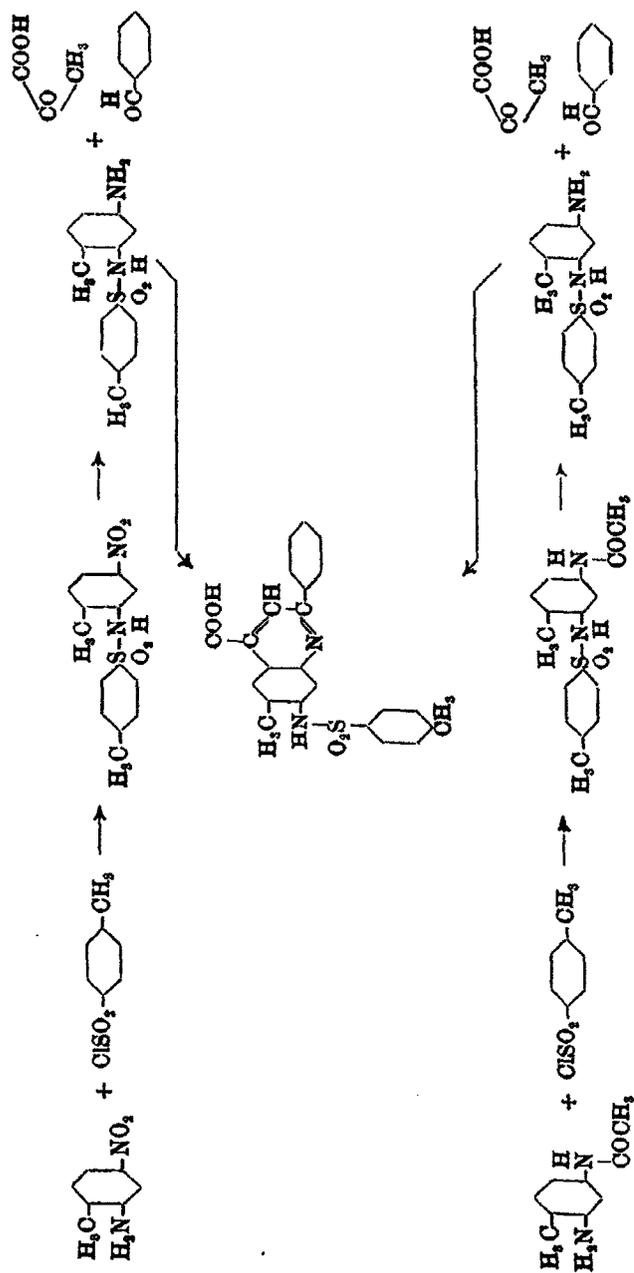
Bei der Kondensation des p-Toluolsulfonyl-m-toluyldiamins mit Benzaldehyd und Brenztraubensäure wurde außer dem Atophanderivat ein gelbgraues, in Soda unlösliches, in Natronlauge lösliches Nebenprodukt erhalten, das allem Anschein nach ein Pyrrolidinderivat ist, das aber nicht weiter untersucht wurde.

Gelegentlich der Kondensation der m-Toluyldiaminderivate mit p-Toluolsulfochlorid wurden einige Toluolsulfonylderivate desselben auf ihre Reaktionsfähigkeit gegenüber Benzaldehyd und Brenztraubensäure untersucht.

Diese Toluolsulfonylderivate sind im allgemeinen leicht zugänglich; sie wurden nach der üblichen Methode der Verschlüßung der Aminogruppe mit p-Toluolsulfochlorid dargestellt: entweder in sodaalkalischer Lösung oder auf trockenem Wege, durch Schmelzen der Mischung aus den betreffenden Aminen und Toluolsulfochlorid mit Soda, Kreide usw. Die für jeden einzelnen Fall am besten geeignete Methode ist im experimentellen Teil der Arbeit genau beschrieben und als Darstellungsmethode für die betreffenden Toluolsulfonylderivate angegeben. Sie sind, wie allgemein die Toluolsulfonylverbin-

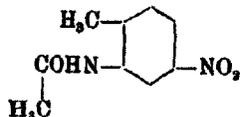
¹⁾ Ber. 17, 265—268 (1884).

²⁾ Schiff u. Ostrogowich, Ann. Chem. 293, 371 (1896).

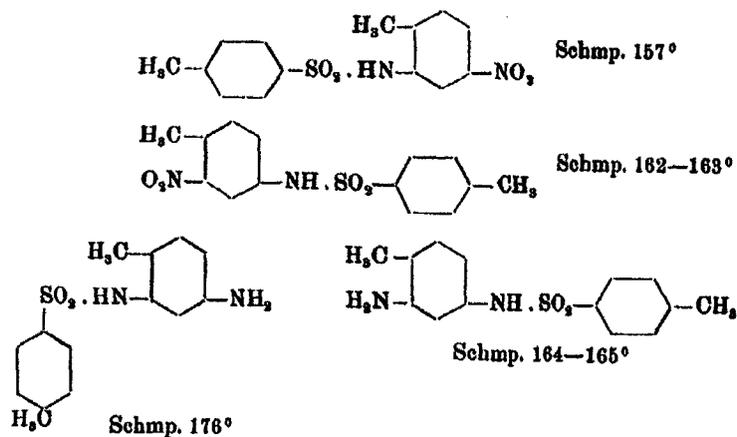


dungen, leicht isolierbare und gut kristallisierende Substanzen.

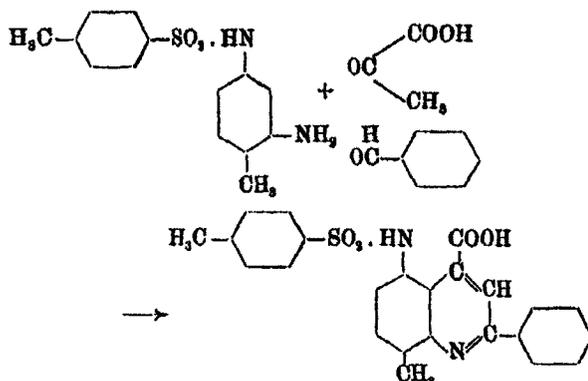
Es wäre noch zu erwähnen, daß die dargestellten Toluolsulfonylverbindungen eine eigenartige Unregelmäßigkeit in bezug auf den Schmelzpunkt aufweisen. Während allgemein die Nitroverbindungen bekanntlich einen höheren Schmelzpunkt aufweisen als die entsprechenden Aminoverbindungen (so z. B. schmilzt



bei 150–151°, das entsprechende Amin bei 140°), läßt sich für die Toluolsulfonylverbindungen des *m*-Toluyldiamins eine solche Regel nicht aufstellen:



Es wurden bei dieser Gelegenheit auch das Ditoluolsulfonyl-*m*-toluyldiamin und das 4-Toluolsulfonyl-*m*-toluyldiamin auf ihre Reaktionsfähigkeit gegenüber Benzaldehyd und Brenztraubensäure untersucht. Während Ditoluolsulfonyl-*m*-toluyldiamin mit diesen Komponenten gar nicht reagiert, lieferte 4-Toluolsulfonylamino-*o*-toluidin mit Benzaldehyd und Brenztraubensäure einen schmutziggelben, recht unbeständigen Körper, der sich später als 5-Toluolsulfonylamino-8-methylatophan erwies. Die Reaktion:

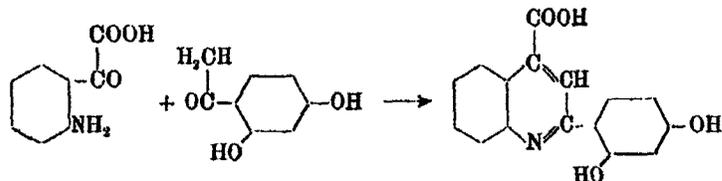


verläuft recht träge, was wohl auf die geringe Reaktionsfähigkeit der in *o*-Stellung zur Methylgruppe befindliche Aminogruppe zurückzuführen ist. Es entstehen hier in der Hauptsache harzartige Produkte.

IX. Dioxyatophan aus Isatin und Resacetophenon

Schließlich wurde nach der Art der Pfitzingerschen Atophansynthese die Kondensation des Isatins mit dem nach Nencki und N. Sieber¹⁾ dargestellten Resacetophenon in alkalischer Lösung durchgeführt.²⁾

Die Reaktion zwischen beiden Komponenten:



verläuft quantitativ und liefert ein hellgelbes Pulver.

Die Veresterung des Dioxyatophans sowie des 6-Methyl-7-toluolsulfonylaminoatophans mit Methyl- bzw. Äthylalkohol wurde in den betreffenden, mit Salzsäuregas kalt gesättigten, alkoholischen Lösungen durchgeführt. Die Veresterung verläuft unter geeigneten Bedingungen quantitativ und liefert schön krystallisierbare Körper, die in verdünnter Natronlauge löslich sind.

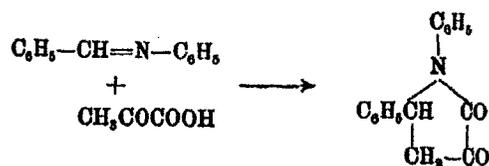
¹⁾ Dies. Journ. [2] 23, 147 (1881).

²⁾ Vgl. D.R.P. 287304 von Kalle & Co.

B. Beschreibung der Versuche

I. Diphenyldiketopyrrolidin aus Benzalanilin und Brenztraubensäure

Die Bildung von 1,2-Diphenyl-4,5-diketopyrrolidin aus Benzalanilin und Brenztraubensäure nach Schema:



wurde unter verschiedenen Reaktionsbedingungen — in verschiedenen Lösungsmitteln (Alkohol, Äther, Benzol, Ligroin, Eisessig) und auch ohne Lösungsmittel — durch Erwärmen einer Mischung der Ausgangsmaterialien herbeigeführt. Die Synthese gestaltet sich günstiger bei niedriger Temperatur und bei Gegenwart von Eisessig, und zwar wird die beste Ausbeute unter folgenden Reaktionsbedingungen erzielt: Zu einer Lösung von $\frac{1}{30}$ Mol. umkrystallisiertem Benzylidenanilin in etwa 100 ccm Eisessig wird bei etwa 8° die ebenfalls abgekühlte, in 10—12 ccm absolutem Äther gelöste Brenztraubensäure¹⁾ ($\frac{1}{30}$ Mol.) allmählich und unter ständigem Rühren hinzugegeben. Schon nach kurzer Zeit entsteht ein gelblicher Niederschlag. Man rührt noch etwa 15 Minuten, verdünnt mit der 4—5 fachen Menge Wasser, wobei ein reichlicher Niederschlag entsteht, saugt ab, wäscht mit Wasser und trocknet auf Ton. Die Ausbeute an Rohprodukt beträgt 80—85% der Theorie. Diese Methode gestattet die Darstellung der Substanz auch in großen Mengen. Diphenyldiketopyrrolidin ist in heißem Alkohol, Benzol, Eisessig und kaltem Chloroform gut löslich, unlöslich in Äther und Ligroin. Aus heißem Alkohol oder heißer 80prozent. Essigsäure umkrystallisiert, zeigen die silberweiß glänzenden Krystallstäbchen den Schmelzpunkt 161° unter gleichzeitiger Zersetzung.

¹⁾ Die zu den verschiedenen Synthesen verwendete Brenztraubensäure wurde nach A. Wohl und R. Maag (Ber. 43, 2188 (1910)) dargestellt und die Destillation dabei stets in einer einfachen Kupferretorte durchgeführt.

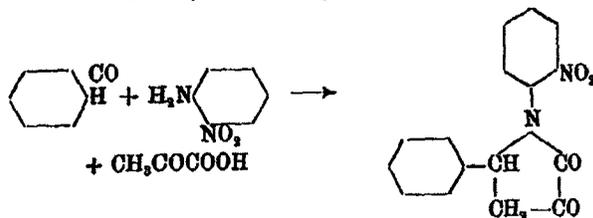
4,080 mg Subst.: 11,230 mg CO₂, 1,860 mg H₂O. — 4,300 mg Subst.:
0,24 ccm N (17°, 718 mm).

C ₁₆ H ₁₆ O ₂ N	Ber. C 76,4	H 5,17	N 5,58	Mol.-Gew. 251,1
	Gef. „ 76,00	„ 5,16	„ 6,00	
Von R. Schiff				
u. L. Gigli ¹⁾	„ 75,99	„ 5,45		

II. Diphenyldiketopyrrolidin aus Cinnamoylameisensäure und Anilin.

Man löst die feste, nach E. Erlenmeyer jun.²⁾ dargestellte Cinnamoylameisensäure in wenig absolutem Alkohol und läßt in diese Lösung eine äquivalente Menge Anilin unter Kühlung eintropfen. Beim ersten Tropfen schon fällt ein weißer Niederschlag, das Anilinsalz der Säure, aus. Dieselbe Reaktion läßt sich in absolutem Äther durchführen. Will man nicht das Anilinsalz als solches isolieren, so erwärmt man das Reaktionsgemisch (in absolutem Alkohol) zwei bis drei Stunden auf dem Wasserbade am Rückflußkühler. Nach dem Erkalten scheiden sich in ziemlich reinem Zustande silberweiß glänzende Krystalle von Diphenyldiketopyrrolidin aus. Die Ausbeute ist quantitativ.

III. 1-o-Nitrophenyl-2-phenyl-4,5-diketopyrrolidin aus o-Nitroanilin, Benzaldehyd und Brenztraubensäure



$\frac{1}{20}$ Mol. o-Nitroanilin und $\frac{1}{20}$ Mol. Benzaldehyd werden in etwa 25 ccm Alkohol vorgewärmt; zu dieser Lösung gibt man tropfenweise ein Gemisch aus 4,5 g Brenztraubensäure und 10 ccm Alkohol. Nach dreistündigem Kochen wird das klare Reaktionsgemisch etwa 10 Tage sich selbst überlassen. Nachdem der größte Teil des Alkohols verdunstet ist, hinterbleibt eine braune sirupartige Masse, die in einigen Tagen fest wird. Das Rohprodukt wird aus heißem Eisessig umkrystallisiert. Ausbeute 5 g = 34 % der Theorie.

¹⁾ Ber. 31, 1306 (1898).

²⁾ Ber. 36, 2527 (1909).

Nitrodiphenyldiketopyrrolidin ist in heißem Eisessig, Alkohol und Benzol löslich; unlöslich in Äther und Petroläther. Aus alkoholischer oder Benzollösung fallen bei Zugabe von Petroläther orangegelbe Krystallplatten aus, die bei 154° schmelzen.

0,0860 g Subst.: 5,65 ccm N (18°, 716,5 mm).

$C_{16}H_{13}O_4N_2$ Ber.: N 9,46 Gef.: 9,46 Mol.-Gew. 286,11

IV. 1-Nitrotolyl-2-phenyl-4,5-diketopyrrolidin aus
2-Nitro-4-amino-1-toluol

Ein Gemisch aus 2,2 g Brenztraubensäure und 2,6 g Benzaldehyd in etwa 20 ccm Alkohol wird vorgewärmt und eine Lösung von 3,8 g 4-Amino-2-nitro-1-toluol in 40 ccm Alkohol tropfenweise zugegeben. Man kocht das intensiv gelbgefärbte Reaktionsgemisch noch zwei Stunden. Nach dem Erkalten scheidet sich eine gelbe krystallinische Masse aus. Aus dem Filtrat wird der Rest des Pyrrolidinderivates durch Verdünnen mit Wasser ausgefällt. Ausbeute 5,5g = 71% der Theorie. Nitrotolylphenyldiketopyrrolidin ist in Alkalien sowie Säuren unlöslich, löslich in heißem Alkohol, Benzol und Eisessig. Aus Benzollösung wird es mit Petroläther in Form gelber Krystallstäbchen ausgefällt; Schmp. 213—214°.

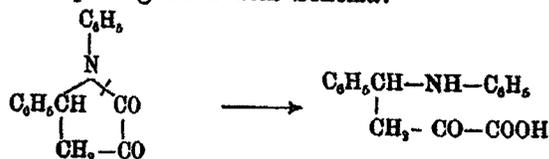
0,0717 g Subst.: 6 ccm N (18° 715 mm).

$C_{17}H_{14}O_4N_2$ Ber. N 9,03 Gef. N 9,23 Mol.-Gew. 310,1

V. γ -Anilino- γ -phenyl- α -ketobuttersäure aus
Diphenyldiketopyrrolidin

In einem Erlenmeyerkolben übergießt man unter Schütteln 4 g Diphenyldiketopyrrolidin mit etwa 10 ccm abgekühlter 80 prozent. Schwefelsäure. In etwa 30 Minuten geht alles mit rotbrauner Farbe in Lösung. Man läßt das Reaktionsgemisch etwa 20—30 Stunden im zugestopften Kolben bei gewöhnlicher Temperatur stehen.

Die Aufspaltung nach dem Schema:



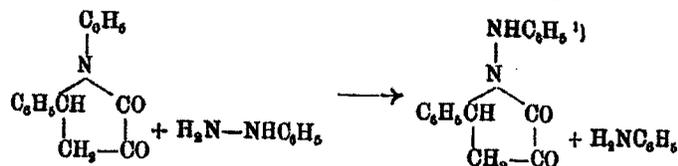
ist dann beendet, worauf man das ganze Reaktionsgemisch in $\frac{3}{4}$ Liter Eiswasser unter ständigem Rühren eintropfen läßt. Der weiße flockige Niederschlag wird schnell abgesaugt, mit Eiswasser nachgewaschen und in wenig verdünntem Ammoniak aufgelöst. Sollte der weiße flockige Niederschlag während des Absaugens sich auf dem Filter zusammenballen oder gar in Eiswasser sich in eine harzartige Masse verwandeln, was fast immer der Fall ist, wenn man ungenügend abkühlt und nicht schnell genug arbeitet, so verfährt man folgendermaßen: Man dekantiert die harzartige Masse einige Male mit Eiswasser, übergießt sie mit überschüssigem verdünnten Ammoniak und läßt etwa 10—15 Minuten stehen. Ein Teil geht in Lösung, der Rest wird fest. Die Lösung wird abfiltriert. Aus der ammoniakalischen Lösung fällt beim Ansäuern mit verdünnter Essigsäure die freie Säure aus, die in kaltem Alkohol, Äther, Eisessig, in warmem, verdünntem Alkohol und Benzol löslich ist und einen Zersetzungspunkt $75-85^{\circ}$ zeigt. Es wurden ihre Ammonium-, Silber-, Magnesium- und Kaliumsalze dargestellt. Von diesen Salzen ist das Ammoniumsalz durch große Löslichkeit in Wasser ausgezeichnet. Läßt man die ammoniakalische Lösung der Säure im evakuierten Exsiccator über Chlorcalcium und Kaliumhydroxyd bis zur Trockne eindunsten, so hinterbleibt eine braune, glänzende, krystallähnliche Masse, die sich bei 175° zersetzt. Sie wird in möglichst wenig Wasser gelöst, abfiltriert und die klare Lösung mit Silbernitrat, Magnesiumchlorid oder Calciumchlorid zersetzt, wobei hellgelbe Niederschläge der entsprechenden Salze ausfallen. Die Calcium- und Magnesiumsalze sind sehr beständig. Das Silbersalz zersetzt sich bei 190° unter Gasentwicklung. Das auf diese Weise dargestellte Calciumsalz wurde abfiltriert, mit Alkohol und Äther nachgewaschen und analysiert, wobei der Wert für Kohlenstoff zu wünschen übrigließ.

4,484 mg Subst.: 0,208 ccm (20° , 728 mm). — 4,090 mg Subst.
1,870 mg H_2O , 9,800 mg CO_2 .

$C_{21}H_{13}O_5N_2Ca$	Ber.	C 66,6	H 4,9	N 4,9	Mol.-Gew. 576,29
	Gef.	„ 65,4	„ 5,1	„ 5,2	

VI. 1-Anilino-2-phenyl-4,5-diketopyrrolidin¹⁾ aus Diphenyldiketopyrrolidin und Phenylhydrazin

Zu 5 g Diphenyldiketopyrrolidin in 35 ccm Alkohol gibt man eine Lösung der äquivalenten Menge (2,5 g) Phenylhydrazin in etwa 10 ccm Alkohol und schließlich 4—5 Tropfen Eisessig. Das Ganze wird allmählich erwärmt, wobei sich eine klare braune Lösung bildet; man kocht das Reaktionsgemisch unter Rückfluß etwa eine halbe Stunde, läßt etwa 12 Stunden stehen und kocht danach noch 1 Stunde. Die Reaktion:



ist dann beendet. Nach dem Erkalten wird die Lösung mit der zweifachen Wassermenge vorsichtig und unter Rühren verdünnt; es fällt ein intensiv gelb gefärbter Niederschlag aus. Zuweilen scheidet sich der Körper ölig aus, wird aber nach einigem Stehen fest. Die Ausbeute ist quantitativ.

Der Niederschlag wird filtriert, mit Wasser gewaschen und aus Alkohol, Äther, Benzol oder Chloroform umkrystallisiert. In allen diesen Lösungsmitteln ist die Substanz leicht löslich, besonders in kaltem Äther und Chloroform. Wenn man zu dem festen Körper einige Tropfen Chloroform gibt, so wird das Gemisch ölig, und bei weiterer Zugabe von Lösungsmittel entsteht eine klare, blutrote Lösung. Beim langsamen Eindunsten des Lösungsmittels ohne Erwärmen bilden sich 0,5—1 cm lange, gelbe Krystallnadeln. In derselben Krystallform wird die Substanz beim Umkrystallisieren aus Alkohol oder Benzol erhalten. Sie schmilzt, auf diese Weise gereinigt, bei 153,5° unter Zersetzung. Anilinophenyldiketopyrrolidin verhält sich wie eine schwache Säure: es löst sich in 1 Prozent. Natronlauge, indem sich zunächst kleine Öltröpfchen bilden, die sofort in Lösung gehen; ebenso löst es sich leicht in verdünntem Ammoniak. Aus diesen Lösungen wird es beim Ansäuern mit verdünnter Essigsäure ausgefällt. Das Magnesiumsalz ist gelb, zersetzt

¹⁾ Bezüglich der Konstitution vgl. S. 98 u. 101 f.

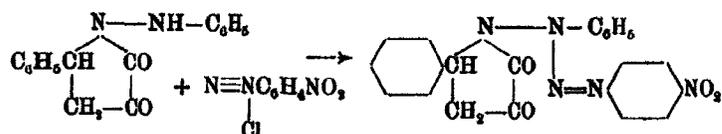
sich bei 265°. Das Silbersalz ist ebenfalls gelb, jedoch nicht so beständig wie das Magnesiumsalz. Gibt man zu einer ammoniakalischen Lösung von Anilinophenyldiketopyrrolidin Silbernitratlösung, so fällt zuerst ein gelber Niederschlag aus; nach kurzem Stehen, oder schneller beim Erwärmen, wird die Farbe dunkler, und ein Teil des Silbers wird reduziert, wobei sich ein Silberspiegel bildet. Die Substanz wurde zweimal analysiert, einmal aus Benzol und das andere Mal aus Alkohol umkrystallisiert.

I. 4,410 mg Subst.: 11,770 mg CO₂, 2,050 mg H₂O. — 4,115 mg Subst.: 0,405 ccm N (19°, 711 mm). — II. 4,515 mg Subst.: 11,99 mg CO₂, 2,170 mg H₂O. — 5,040 mg Subst.: 0,485 ccm N (20°, 729 mm).

C ₁₆ H ₁₄ O ₂ N ₂	Ber.	C 72,15	H 5,90	N 10,52	Mol.-Gew. 266,1
	I. Gef.	„ 72,19	„ 5,20	„ 10,74	
	II. „	„ 72,36	„ 5,97	„ 10,75	

VII. Kupplung des 1-Anilino-2-phenyl-4,5-diketopyrrolidins mit diazotiertem p-Nitroanilin

Nach dem Schema:



läßt sich die Kupplung auf folgende Weise durchführen: Man löst etwa 1 g Anilinophenyldiketopyrrolidin in etwa 50 ccm 2prozent. Natronlauge, gibt etwas Natriumacetat und etwa 10 ccm Alkohol zu, kühlt in der Kältemischung ab und läßt diazotiertes p-Nitroanilin unter ständigem Rühren und Kühlen eintropfen, bis ein ganz geringer Überschuß an Diazolösung mit R-Salzlösung nachzuweisen ist. Man läßt das Reaktionsgemisch noch etwa $\frac{1}{2}$ Stunde stehen und verdünnt mit Wasser, wobei ein rotbrauner, amorpher Farbstoff ausfällt. Der Niederschlag wird abfiltriert, mit Wasser gewaschen und auf Ton getrocknet. Es ist nun in Alkalien unlöslich, löslich in heißem Alkohol, Eisessig und Benzol; auch in konz. Schwefelsäure geht der Farbstoff langsam mit rotbrauner Farbe in Lösung. Er zeigt keinen scharfen Schmelzpunkt, sondern zersetzt sich bei 115°. Zur Reinigung wird er in heißem Alkohol gelöst,

die Lösung wenn nötig filtriert und mit wenig Wasser verdünnt; nach dem Erkalten fällt der Farbstoff rein aus.

3,016 mg Subst.: 0,464 ccm N (19°, 713 mm).

$C_{23}H_{17}O_4N_5$ Ber. N 16,86 Gef. N 16,87 Mol.-Gew. 415,14

VIII. Reaktion des Diphenyldiketopyrrolidins mit überschüssigem Phenylhydrazin

10 g Diphenyldiketopyrrolidin wurden in 70 ccm Alkohol vorgewärmt und zu dieser Lösung 5,5 g (10 % Überschuß) Phenylhydrazin in 80 ccm Alkohol und schließlich etwa 5 Tropfen Eisessig zugegeben. Das Gemisch wurde 3—4 Stunden gekocht (Rückflußkühler!) und nach dem Erkalten in einem evakuierten Exsiccator aufbewahrt. Nach 10—15 stündigem Stehen schieden sich hellgelbe Krystallplättchen aus; Ausbeute 1,5 g. Der neue Körper ist in Alkalien vollkommen unlöslich; aus heißem Alkohol umkrystallisiert, zeigt er den Zersetzungspunkt 124—125°. (Aus dem alkoholischen Filtrat wird durch Verdünnen mit Wasser Anilinophenyldiketopyrrolidin, das überwiegende Hauptprodukt der Reaktion, gewonnen.)

4,154 mg Subst.: 11,50 mg CO_2 , 2,870 mg H_2O . — 3,597 mg Subst.: 0,870 ccm N (18°, 713 mm).

$C_{10}H_{14}ON_2$	Ber. C 76,76	H 5,7	N 11,2
	Gef. „ 75,5	„ 6,38	„ 11,32

Dasselbe Produkt wurde bei der

IX. Reaktion des Döbnerschen Körpers mit Phenylhydrazin erhalten.

Ein Gemisch aus 4,5 g Döbnerschem „Anilanilid“¹⁾, 2 g Phenylhydrazin und etwa 5 Tropfen Eisessig in 1 Liter Alkohol wurde 15 Stunden gekocht (Rückflußkühler!). Die klare gelbe alkoholische Lösung wurde heiß filtriert und bis auf 100 ccm eingedampft. Beim Erkalten schieden sich gelbe Krystallplättchen aus; Ausbeute 4,1 g. Dieser, ebenso wie der aus Diphenyldiketopyrrolidin und überschüssigem Phenylhydrazin erhaltene Körper ist in heißem Alkohol, Benzol und Eisessig löslich, unlöslich in Alkalien. Beide Körper lösen sich in konz. Schwefelsäure mit brauner Farbe und liefern auf

¹⁾ Ann. Chem. 242, 265 (1887); Ber. 20, 278 (1887).

Zugabe eines Körnchens FeCl_3 eine intensive blaviolette Färbung. Die Mischprobe der beiden Substanzen zeigt keine Depression des Zersetzungspunktes ($124\text{--}125^\circ$).

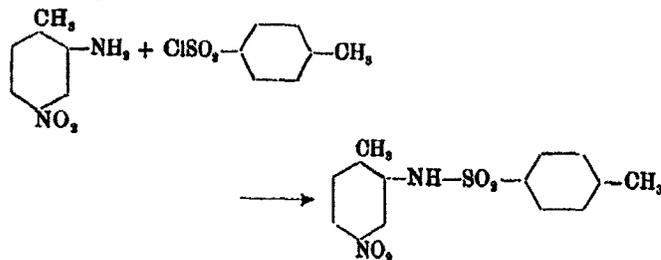
4,500mg Subst.: 12,240mg CO_2 , 2,565mg H_2O . — 0,1186mg Subst.: 11,7 ccm N (17° , 718 mm).

$\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{ON}_2$	Ber. C 76,76	H 5,7	N 11,2
	Gef. „ 74,18	„ 6,38	„ 10,97

**X. Substitutionsprodukte des m-Toluylendiamins
(mittels p-Toluolsulfochlorid)**

a) 4-Nitro-2-toluolsulfonylamino-1-toluol

wurde aus o-Amino-p-nitrotoluol (nach Nölting und Collin¹⁾ erhalten) und p-Toluolsulfochlorid durch Zusammenschmelzen mit CaCO_3 dargestellt:



Man verwendet äquimolekulare Mengen von Nitrotoluidin und Toluolsulfochlorid, mischt gut mit Calciumcarbonat (etwa 10% Überschuß) und erhitzt 2 Stunden im Ölbad. Die Temperatur wird auf $160\text{--}170^\circ$ gehalten. Nach dem Erkalten wird das Reaktionsgemisch mehrmals mit verdünnter Natronlauge behandelt (wobei Toluolsulfonylamino-p-nitrotoluol in Lösung geht), das Ungelöste filtriert und aus der klaren Lösung, durch Ansäuern mit verdünnter Essigsäure, die Toluolsulfonylverbindung ausgefällt. Die Ausbeute beträgt 40—45% der Theorie. Die Substanz ist in Alkohol, auch in heißem verdünntem Äther, Eisessig und Benzol gut löslich. Man reinigt sie am besten, indem man sie in heißem Alkohol löst, Wasser bis zur beginnenden Trübung zusetzt, nochmals erhitzt, bis die Lösung wieder klar ist, und allmählich erkalten läßt, wobei die

¹⁾ Ber. 17, 265—268 (1884).

Substanz in silberweißen glänzenden Krystallplättchen vom Schmp. 157° ausfällt.

0,0425 g Subst.: 3,5 ccm N (17,5°, 721 mm).

C₁₄H₁₄O₄N₂S Ber. N 9,19 Gef. N 9,18 Mol.-Gew. 306,19

b) Toluolsulfonyl-(N²)-m-toluyldiamin

wurde aus Toluolsulfonylaminonitrotoluol durch Reduktion in alkoholischer Lösung mit Eisenpulver und verdünnter Essigsäure dargestellt.

Man löst 10 g Substanz in etwa 50 ccm heißem Alkohol, gibt so viel Wasser zu, daß die Lösung sich zu trüben anfängt (etwa 100 ccm) und trägt schließlich 10 g Eisenpulver ein. Man hält das Reaktionsgemisch auf Kochtemperatur und läßt aus einem Scheidetrichter ein Gemisch von 24 ccm Eisessig und 40 ccm Wasser langsam eintropfen. Nach beendeter Reaktion dampft man auf dem Wasserbad den Alkohol und den größten Teil der Essigsäure ab, macht mit verdünnter Natronlauge alkalisch und filtriert vom Unlöslichen ab. Aus dem Filtrat wird durch Ansäuern mit verdünnter Essigsäure ein ziemlich reines Produkt ausgefällt; die Ausbeute ist quantitativ. Toluolsulfonyl-m-toluyldiamin ist in verdünnter Salzsäure sowie in Natron- und Kalilauge löslich, in Soda unlöslich, ferner gut löslich in Alkohol, Eisessig, Benzol, weniger löslich in Äther und unlöslich in Ligroin.

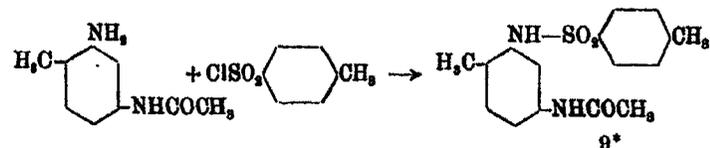
Am besten wird es aus Alkohol auf dieselbe Weise wie der Nitrokörper umkrystallisiert, wobei es in Form weißer, gut ausgebildeter Krystallplättchen ausfällt; Schmp. 176°.

0,0600 g Subst.: 5,6 ccm N (19°, 714 mm).

C₁₄H₁₆O₂N₂S Ber. N 10,14 Gef. 10,25 Mol.-Gew. 276,21

c) Acetyl-(N⁴)-toluolsulfonyl-(N²)-m-toluyldiamin

wurde als Zwischenprodukt bei der Darstellung des obigen Toluolsulfonyl-m-toluyldiamins auf einem etwas anderen Wege isoliert. Die Kondensation:



wird in sodaalkalischer wäßriger Suspension durchgeführt. Ein Gemisch aus 24 g Acet-m-toluyldiamin¹⁾, 28 g Toluolsulfochlorid und 15 g Soda wird in etwa $\frac{1}{2}$ Liter Wasser eingetragen und 2 Stunden gekocht. Der bräunliche Niederschlag, der im Laufe der Reaktion entsteht, wird heiß abfiltriert und in 5%iger Natronlauge gelöst. Falls nötig, wird nochmals filtriert, und das Filtrat mit verdünnter Essigsäure angesäuert. Dabei fällt das Kondensationsprodukt in ziemlich reinem Zustand aus; Ausbeute 35 g = 75% der Theorie. Acetyltoluolsulfonyl-m-toluyldiamin ist in heißem Methyl- und Äthylalkohol (50—96 Prozent.) und in kaltem Eisessig gut löslich, unlöslich in Äther, Benzol, Sodalösung und heißer verdünnter Salzsäure.

Zur Analyse wurde es mit warmer 10 Prozent. Salzsäure behandelt, der weiße Rückstand in heißem Alkohol gelöst, die Lösung mit Tierkohle kurz aufgekocht, heiß abfiltriert und das Filtrat mit so viel heißem Wasser versetzt, bis die eingetretene Trübung beim Erhitzen wieder verschwand. Beim Erkalten scheiden sich silberweiße, glänzende Krystallstäbchen aus, die bei 182—183° schmelzen.

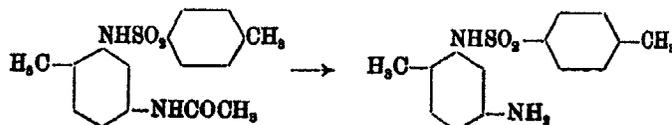
0,0880 g Subst.: 7,1 ccm N (19°, 715 mm).

$C_{18}H_{18}O_2N_2S$ Ber. N 8,80 Gef. N 8,87 Mol.-Gew. 318,22

Zur Darstellung des

Toluolsulfonyl-(N²)-m-toluyldiamins

aus dem Acetylderivat kann das Rohprodukt gleich verseift werden, indem man das abgeschiedene Kondensationsprodukt aus Acet-m-toluyldiamin und Toluolsulfochlorid mit über-



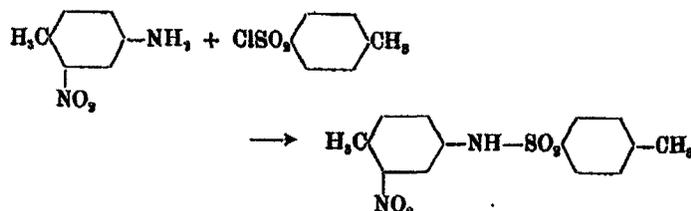
schüssiger 10 Prozent. Natronlauge etwa 3 Stunden — bis zur Löslichkeit in verdünnter Salzsäure — am Rückflußkühler kocht. Das Reaktionsgemisch wird nach dem Erkalten filtriert,

¹⁾ Schiff u. Ostrogowich, Ann. Chem. 293, 871 (1896).

die Lösung mit verdünnter Essigsäure schwach angesäuert und der Niederschlag aus verdünntem heißem Alkohol umkristallisiert; die weiße krystallinische Base schmilzt bei 176° und ist identisch mit dem auf anderem Wege dargestellten Toluolsulfonyl-m-toluyldiamin von S. 123.

d) Toluolsulfonyl-(N⁴)-amino-2-nitro-1-toluol

aus 4-Amino-2-nitro-1-toluol und p-Toluolsulfochlorid:

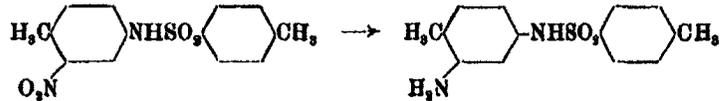


11 g o-Nitro-p-toluidin, 13 g p-Toluolsulfochlorid und 10 g Soda werden fein gepulvert, innig gemischt und in einem Rundkolben 2 Stunden auf etwa 160° erhitzt (Ölbad). Das Erhitzen muß anfangs vorsichtig geschehen, da gegen 110° stürmische Kohlensäureentwicklung eintritt. Nach beendeter Reaktion behandelt man das Reaktionsgemisch mit 5 Prozent. Natronlauge, wobei fast alles in Lösung geht. Die bräunliche Lösung wird filtriert und im Filtrat durch Ansäuern mit verdünnter Essigsäure die Toluolsulfonylverbindung ausgefällt; Ausbeute 18 g = 82,6% der Theorie. Dieses isomere Toluolsulfonylnitrotoluidin ist in heißem Methyl- und Äthylalkohol sowie kaltem Eisessig gut löslich; wenig löslich in Äther und heißem Benzol. Zur Reinigung wird die Toluolsulfonylverbindung in heißem Alkohol gelöst, die Lösung mit Tierkohle kurz aufgekocht, heiß abfiltriert und zu dem klaren, gelblich gefärbten Filtrat so viel heißes Wasser zugegeben, bis die eingetretene Trübung beim Erhitzen eben wieder verschwindet. Nach dem Erkalten scheiden sich gelbliche Krystallplatten aus, die bei 162—163° schmelzen.

0,0486 g Subst.: 3,6 ccm N (18°, 720 mm).

C₁₁H₁₁O₄N₂S Ber. N 9,15 Gef. N 9,17 Mol.-Gew. 306,19

e) Toluolsulfonyl-(N⁶)-m-toluyldiamin
aus Toluolsulfonylnitrotoluidin:



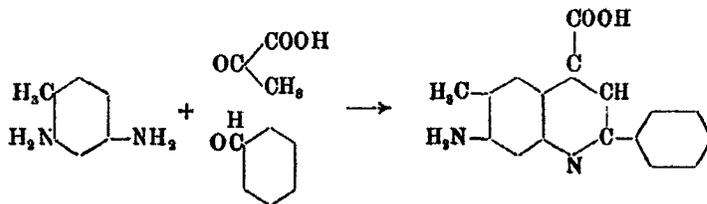
15 g Toluolsulfonylnitrotoluidin werden in 300 ccm heißem Alkohol gelöst, worauf man 300 ccm Wasser hinzufügt und 10 g Eisenpulver einträgt; schließlich wird tropfenweise ein Gemisch von 24 ccm Eisessig und 40 ccm Wasser zugegeben, während der Kolbeninhalt dauernd auf Kochtemperatur gehalten wird. Nach beendeter Reaktion wird der größte Teil des Alkohols abdestilliert. Nach dem Erkalten gibt man 100 ccm 5prozent. Natronlauge zu, filtriert ab und wäscht den Eisenschlamm mehrmals mit 2prozent. Natronlauge aus. Im Filtrat wird durch vorsichtiges Ansäuern mit verdünnter Essigsäure die Toluolsulfonylverbindung ausgefällt. Die Ausbeute ist quantitativ. Toluolsulfonyl-m-toluyldiamin ist in Natronlauge, warmer verdünnter Salzsäure, heißem Methyl- und Äthylalkohol sowie verdünnter Essigsäure gut löslich. Zur Reinigung wurde es in alkoholischer Lösung mit Tierkohle behandelt, durch Verdünnen mit Wasser ausgefällt und nochmals aus heißem verdünntem Alkohol umkristallisiert. Die weißen Kristallplatten schmelzen bei 164—165°.

0,0988 g Subst.: 8,7 ccm N (18°, 720 mm).

C₁₁H₁₆O₂N₂S Ber. N 10,14 Gef. N 10,31 Mol.-Gew. 276,2

XI. 6-Methyl-7-aminocatophan

aus m-Toluyldiamin, Benzaldehyd und Brenztraubensäure:



In einem Rundkolben werden $\frac{1}{40}$ Mol. = 2,65 g Benzaldehyd, $\frac{1}{40}$ Mol. = 2,2 g Brenztraubensäure und 25 ccm Alkohol zum Sieden erhitzt (Rückflußkühler!). Zu dieser Lösung wird

$\frac{1}{40}$ Mol. = 3,05 g m-Toluylendiamin, in 50 ccm Alkohol gelöst, allmählich zugegeben, worauf man weiter erhitzt. Es tritt sofort eine rote und dann braune Färbung ein unter Abscheidung eines bräunlichen Niederschlages. Das Reaktionsgemisch wird im ganzen 3 Stunden gekocht und nach dem Erkalten mit der dreifachen Menge Wasser verdünnt; der Niederschlag wird abfiltriert, mit Wasser gewaschen, zur Reinigung mit verdünnter Natronlauge gelöst und nach dem Filtrieren durch Ansäuern mit verdünnter Essigsäure wieder ausgefällt. Ausbeute etwa 67% der Theorie. Wendet man statt des gewöhnlichen Alkohols absoluten Alkohol an, so wird eine bessere Ausbeute (bis 85% der Theorie) erzielt.

Aminomethylatophan ist ein bräunliches Pulver, in Alkalien mit brauner, in heißem Alkohol, heißer 50 Prozent. Essigsäure und konz. Schwefelsäure mit rotbrauner Farbe löslich; unlöslich in Äther, Benzol, Ligroin und Aceton. Mit Säuren liefert das Aminomethylatophan krystallinische Salze. Aus essigsaurer Lösung fällt es z. B. in Form orangegelber Krystallstäbchen aus, die sich bei 300° unter Gasentwicklung zersetzen. Die freie Säure (I) besitzt keinen scharfen Schmelzpunkt; Zersetzungspunkt liegt zwischen 250 und 270°. Zur Herstellung des Chlorhydrates (II) in analysenreinem Zustand wurde die Säure aus heißem Alkohol, dem genügend Salzsäure zugesetzt wurde, umkrystallisiert; beim Erkalten schieden sich schöne rote Krystallstäbchen aus.

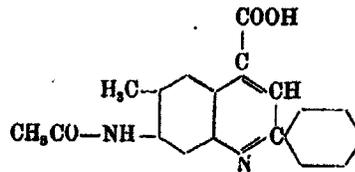
I. 0,0819 g Subst.: 7,6 ccm N (19,5°, 714,5 mm). — II. 0,1861 g Subst.: 12,8 ccm N (15°, 766 mm).

$C_{17}H_{14}O_2N_2$ Ber. I. N 10,07 Gef. N 10,01 Mol.-Gew. 278,12
 $C_{17}H_{14}O_2N_2 \cdot 2HCl$ „ II. „ 7,98 „ „ 8,09

XII. 7-Acetylamino-6-methylatophan

wurde nach der üblichen Acetylierungsmethode dargestellt. Man löst Aminomethylatophan in Eisessig, fügt die zweifache Menge Essigsäureanhydrid zu und erwärmt auf dem Wasserbade $1\frac{1}{2}$ Stunden. Der Farbton der Lösung wird mit dem Eintritt der Acetylgruppe heller. Nach dem Erkalten und Verdünnen mit Wasser fällt das Acetylderivat in Form von gelben Krystallstäbchen aus. Die Abspaltung der Acetylgruppe kann

durch Kochen mit 30—40 Prozent. Natronlauge bewirkt werden. Acetylaminomethylatophan ist in kochendem Alkohol, Eisessig, heißer 50 Prozent. Essigsäure sowie in Alkalien und konz. Säuren



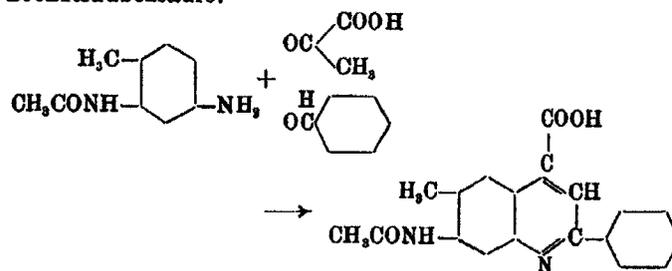
löslich, unlöslich in Äther, Benzol und Ligroin; Schmelzpunkt vgl. unten. Zur Analyse wurde die Substanz aus etwa 70 Prozent. Essigsäure dreimal umkrystallisiert.

0,0417 g Subst.: 3,3 ccm N (16,5°, 731 mm).

$C_{19}H_{16}O_3N_2$ Ber. N 8,75 Gef. N 8,70 Mol.-Gew. 320,14

Acetylaminomethylatophan

wurde noch auf andere Weise dargestellt, nämlich durch Kondensation des o-Acet-m-toluyldiamins mit Benzaldehyd und Brenztraubensäure:



Man läßt zu einer vorgewärmten Lösung von $\frac{1}{40}$ Mol. = 2,2 g Brenztraubensäure und $\frac{1}{40}$ Mol. = 2,65 g Benzaldehyd in 20 ccm Alkohol eine Lösung von $\frac{1}{40}$ Mol. = 4,1 g, nach O. Wallach¹⁾ dargestellten o-Acet-m-toluyldiamins in 40 ccm Alkohol zutropfen. Die Lösung färbt sich bräunlich. Das Reaktionsgemisch wird noch 3 Stunden gekocht; nach dem Erkalten scheidet sich ein gelber krystallinischer Niederschlag aus. Durch Zugabe von Wasser wird der in Lösung gebliebene Rest ausgefällt. Der Niederschlag wird mit verdünnter

¹⁾ Ann. Chem. 234, 360 (1886).

Natronlauge aufgenommen und das reine Produkt, wenn nötig nach dem Filtrieren, durch Ansäuern mit verdünnter Essigsäure ausgefällt. Die Ausbeute beträgt etwa 80 % der Theorie. Acetylaminomethylatophan zeigt keinen scharfen Schmelzpunkt. Es zersetzt sich bei 300—302°. Die Mischprobe mit dem auf anderem Wege (s. o.) dargestellten Atophanderivat zeigt keine Depression des Zersetzungspunktes.

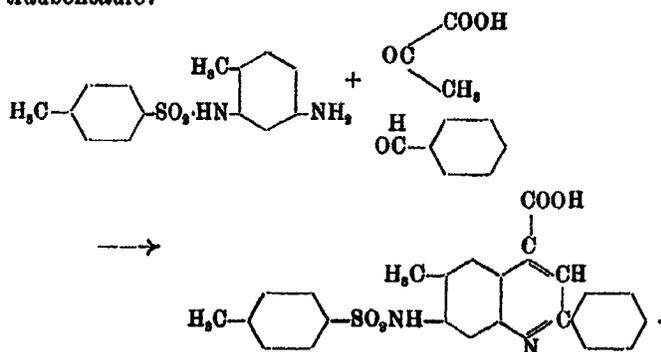
Zur Analyse wurde die Substanz aus Essigsäure umkrystallisiert.

0,0816 g Subst.: 2,5 ccm N (20°, 781 mm).

$C_{19}H_{16}O_2N_2$, Ber. N 8,75 Gef. N 8,86 Mol.-Gew. 320,14

XIII. 6-Methyl-7-toluolsulfonylaminoatophan

aus Toluolsulfonyl-m-toluyldiamin, Benzaldehyd und Brenztraubensäure:



0,01 Mol. = 0,9 g Brenztraubensäure und 0,01 Mol. = 1,06 g Benzaldehyd werden in 30 ccm Alkohol vorgewärmt; zu dieser Lösung wird das in 30 ccm Alkohol kalt aufgeschwemmte (N²)-Toluolsulfonyl-m-toluyldiamin (0,01 Mol. = 2,76 g) in kleinen Mengen zugegeben. Es bildet sich sofort eine bräunlich gefärbte klare Lösung. Das Reaktionsgemisch wird 3 Stunden am Rückflußkühler gekocht und dann etwa 12 Stunden stehen gelassen. Der abgeschiedene hellgelbe Niederschlag wird abfiltriert, das Filtrat mit Wasser verdünnt und auf dem Wasserbad stark eingeeengt, wobei sich noch ein beträchtlicher Teil der gelblichen Substanz abscheidet. Sämtliche Niederschläge werden mit verdünnter Sodalösung einige Male ausgezogen. Der in

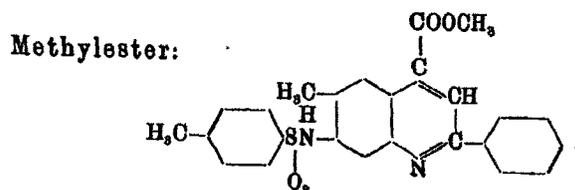
Soda unlösliche Teil ist in verdünnter Natronlauge vollkommen löslich (Ausbeute 1,2 g). Aus der Sodalösung wird durch Ansäuern mit verdünnter Essigsäure reines Toluolsulfonylamino-methylatophan in Form hellgelber Krystallstäbchen ausgefällt; es ist in heißem Alkohol, Eisessig, Alkalien und konz. Säuren löslich. Durch längeres Stehen mit konz. Schwefelsäure oder beim Erwärmen mit 80 Prozent Schwefelsäure wird der Toluolsulfonylrest abgespalten. Die Ausbeute an Toluolsulfonylamino-methylatophan beträgt 2,2 g = 51% der Theorie.

Zur Analyse wurde die Substanz aus Alkohol umkrystallisiert. Die hellgelben Krystallstäbchen zeigen keinen scharfen Schmelzpunkt; sie entwickeln bei 273–274° Gasbläschen, wonach die Schmelze bei weiterem Erhitzen klar rotbraun bleibt.

0,1502 g Subst.: 8,7 ccm N (19°, 741 mm).

$C_{21}H_{23}O_4N_2S$ Ber. N 6,48 Gef. N 6,55 Mol.-Gew. 432,24

XIV. Methyl- und Äthylester des Toluolsulfonylamino-methylatophans



In etwa 100 ccm mit Salzsäure gesättigtem, absolutem Methylalkohol wurde 1 g Toluolsulfonylamino-methylatophan eingetragen und zunächst unter öfterem Schütteln 10–12 Stunden stehen gelassen. Das Reaktionsgemisch wurde dann etwa 1 Stunde zum Sieden erhitzt, nach dem Erkalten mit Wasser verdünnt und mit verdünnter Sodalösung alkalisch gemacht; dabei fällt ein gelber Niederschlag aus. Die Ausbeute ist quantitativ. Toluolsulfonylamino-methylphenylchinolincarbonsäuremethylester ist in Methyl- und Äthylalkohol, Eisessig, heißem Benzol und verdünnter Natronlauge gut löslich. Aus wenig heißem Methylalkohol umkrystallisiert, schmelzen die weißen Krystallstäbchen des Esters bei 224°.

0,0987 g Subst.: 5,6 ccm N (20°, 719 mm).

$C_{26}H_{21}O_4N_2S$ Ber. N 6,27 Gef. N 6,25 Mol.-Gew. 446,26

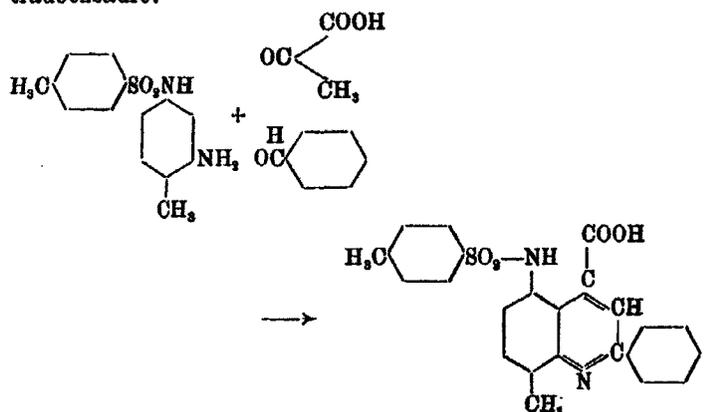
Der Äthylester wird auf dieselbe Weise dargestellt wie der Methyl ester. Die Ausbeute an Ester ist quantitativ; er ist in kaltem Eisessig, verdünnter Natronlauge, heißem Methyl- und Äthylalkohol gut löslich. Aus alkoholischer Lösung wird der Ester durch Verdünnen mit Wasser ausgefällt. Aus Äthylalkohol umkrystallisiert, zeigen die weißen glänzenden Krystallplättchen den Schmp. 186—187°.

0,0811 g Subst.: 4,5 ccm N (20°, 719 mm).

$C_{17}H_{21}O_4N_2S$ Ber. N 6,08 Gef. N 6,11 Mol.-Gew. 460,27

XV. 8-Methyl-5-toluolsulfonylaminoatophan

aus Toluolsulfonyl-(N⁴)-m-toluyldiamin, Benzaldehyd und Brenztraubensäure:



Zu einem vorgewärmten Gemisch von 2,1 g Benzaldehyd und 2 g Brenztraubensäure in 15 ccm absolutem Alkohol wird in kleinen Mengen eine Lösung von 5,5 g Toluolsulfonyl-(N⁴)-m-toluyldiamin in 40 ccm absolutem Alkohol gegeben. Das Reaktionsgemisch wird weitere 3 Stunden gekocht (Rückflußkühler!), nach einigem Stehen mit Wasser verdünnt und mit Soda alkalisch gemacht. Der größte Teil bleibt ungelöst.

Nachdem man die sodaalkalische Lösung von der ungelösten, harzartigen Masse abfiltriert hat, wird durch Ansäuern des Filtrates mit verdünnter Essigsäure das Atophanderivat ausgefällt. Toluolsulfonylamino-(5)-methyl-(8)-atophan unterscheidet sich von seinen Isomeren durch seine Löslichkeit und

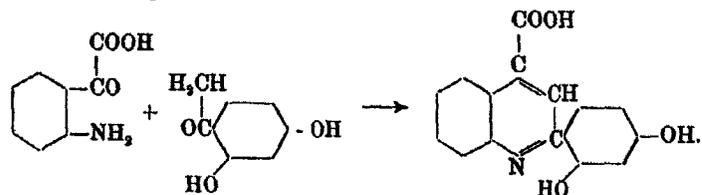
Unbeständigkeit: es zersetzt sich schon bei 98—103°. Da es nicht gelang, dieses Atophanderivat krystallinisch zu erhalten, wurde es für die Analyse folgendermaßen gereinigt: Die alkoholische Lösung wurde mit Tierkohle kurze Zeit erwärmt, filtriert und durch Verdünnen mit Wasser das Atophan ausgefällt. Der Niederschlag wurde mit verdünntem Ammoniak aufgenommen, durch Ansäuern mit verdünnter Essigsäure ausgefällt und nochmals in kaltem Alkohol aufgelöst und mit Wasser ausgefällt. Das schmutziggelbe Pulver wurde im evakuierten Exsiccator über P_2O_5 bei 80° getrocknet und analysiert.

0,1268 g Subst.: 7,4 N (17°, 718 mm).

$C_{24}H_{20}O_4N_2S$ Ber. N 6,48 Gef. N 6,49 Mol.-Gew. 482,2

XVI. 2',4'-Dioxy-2-phenylchinolin-4-carbonsäure

aus Resacetophenon und Isatin:



Ein Gemisch von 100 ccm 88 prozent. Natronlauge, $\frac{1}{16}$ Mol. = 9,2 g Isatin und $\frac{1}{16}$ Mol. = 9,5 g reinem, nach M. Nencki und N. Sieber¹⁾ dargestelltem Resacetophenon wird 8 Stunden am Rückflußkühler gekocht und etwa 12 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Die klare, bräunlich gefärbte Lösung wird mit Wasser verdünnt und durch Ansäuern mit verdünnter Salzsäure 2',4'-Dioxyatophan als gelbes Pulver ausgefällt. Die Ausbeute ist quantitativ. Um etwa unverändert gebliebenes Resacetophenon zu entfernen, kocht man das Rohprodukt mit verdünnter Salzsäure aus, filtriert heiß ab und wäscht mit heißem Wasser nach. Das zurückbleibende, auf diese Weise gereinigte Dioxyatophan wird mit verdünnter Natronlauge aufgenommen, worin es sich mit brauner Farbe löst; mit verdünnter Salzsäure fällt es als reines, hellgelbes, amorphes Pulver wieder aus. Es ist in den meisten organischen Lösungsmitteln, wie z. B. in kochendem Alkohol, wenig löslich; besser

¹⁾ Dies. Journ. 23, 147 (1881).

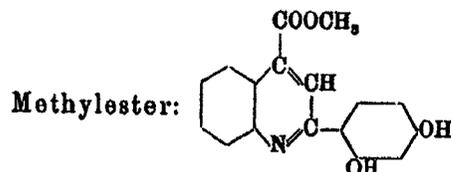
löst es sich in heißem Eisessig. Aus dieser orangegelben Lösung fällt beim Verdünnen mit Wasser das essigsaure Salz des Dioxyatophans in Form gelber Krystallnadeln aus, die bei 305° sich zersetzen.

Zur Analyse wird es aus Eisessig oder aus viel kochendem Alkohol, dem man etwas Eisessig zugibt, umkrystallisiert.

0,0584 g Subst.: 2,2 ccm N (19°, 730,5 mm).

$C_{16}H_{11}O_4N + CH_3COOH$ Ber. N 4,10 Gef. N 4,17 Mol.-Gew. 341,1

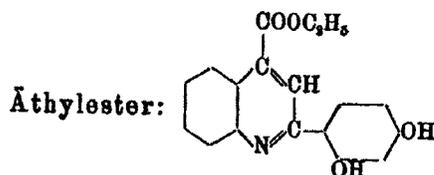
XVII. Methyl- und Äthylester des Dioxyatophans



In etwa 100 ccm, mit Salzsäuregas kalt gesättigtem, absolutem Methylalkohol werden 1,5 g Dioxyatophan zu einem Brei verrührt, den man etwa 10 Stunden stehen läßt, wobei nur ein kleiner Teil in Lösung geht; schließlich wird 1 bis 2 Stunden gekocht (Rückflußkühler!). Die klare braune Flüssigkeit wird bis auf die Hälfte eingedampft, nach dem Erkalten mit Wasser verdünnt und mit Soda übersättigt, wobei ein bräunlicher Niederschlag ausfällt. Die Ausbeute ist quantitativ. Der Methylester des Dioxyatophans ist in Methyl- und Äthylalkohol, Eisessig und verdünnter Natronlauge gut löslich. Aus wenig heißem Methylalkohol umkrystallisiert, scheidet er sich in Form eines braunen, krystallinischen Niederschlages aus, der bei 211—212° schmilzt.

0,0885 g Subst.: 3,68 ccm N (19°, 715 mm).

$C_{17}H_{13}O_4N$ Ber. N 4,74 Gef. N 4,78 Mol.-Gew. 295,11



In etwa 150 ccm absolutem, mit Salzsäuregas kalt gesättigtem Alkohol werden etwa 1,5 g Dioxyatophan zu Brei

verrührt und so lange gekocht (Rückflußkühler!), bis alles in Lösung geht (4—6 Stunden). Das Reaktionsgemisch wird dann mit Wasser stark verdünnt und mit Soda übersättigt, um etwa unverändert gebliebenes Dioxyatophan zu entfernen. Der bräunliche Niederschlag wird abfiltriert, mit Sodalösung und schließlich mit Wasser nachgewaschen. Die Ausbeute an Ester ist quantitativ. Er ist in Natronlauge löslich; ferner gut löslich in kaltem Alkohol, Eisessig und 80 Prozent. Essigsäure; weniger löslich in Chloroform, Äther und Benzol. Aus alkoholischer Lösung fällt er beim Verdünnen mit Wasser in Form brauner Krystallnadeln aus, die den Schmp. 195—196° zeigen.

0,0937 g Subst.: 8,8 ccm N (17°, 712,5 mm).

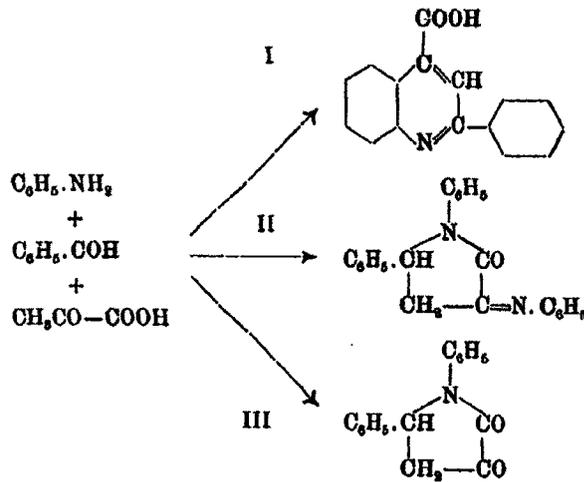
$C_{18}H_{18}O_4N$ Ber. N 4,58 Gef. N 4,48 Mol.-Gew. 309,12

C. Zusammenfassung

Der Reaktionsverlauf bei der Wechselwirkung zwischen Anilin, Benzaldehyd und Brenztraubensäure ist abhängig:

1. von äußeren Umständen (Medium, Temperatur usw.),
2. von der Art der Kombination der Komponenten (Benzalanilin + Brenztraubensäure, Anilin + Cinnamoylameisensäure) und
3. von den Substituenten im Benzolkern des Anilins ($-\text{NO}_2$, $-\text{NH}_2$, $-\text{NHCOCH}_3$, $-\text{NHSO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$).

Bei der Einwirkung des Anilins auf Benzaldehyd und Brenztraubensäure verläuft die Reaktion nicht, wie bis jetzt angenommen wurde, nach zwei, sondern nach drei Richtungen, und zwar ist die Bildung des Nebenproduktes III sowohl bei der Döbnerschen Atophansynthese, als auch bei der „Anilanilid“-Bildung festzustellen. Durch Variation der Temperatur und durch Anwendung verschiedener Lösungsmittel kann man den Reaktionsverlauf zugunsten der einzelnen Endprodukte verschieben. So erhält man z. B. in alkoholischer Lösung und bei höherer Temperatur hauptsächlich I, daneben aber auch II und III. In ätherischer Lösung und bei niedrigerer Temperatur entstehen nur II und III, und schließlich in Eisessiglösung oder bei Gegenwart von Eisessig und bei niedrigerer Temperatur bildet sich nur III. Benzalanilin wirkt auf Brenztraubensäure wie ein Gemisch seiner Komponenten, und die Reaktion verläuft dann unter verschiedenen Bedingungen

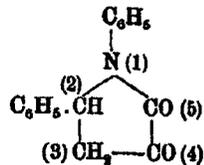


im ganzen ähnlich wie bei der Einwirkung des Anilins auf Benzaldehyd + Brenztraubensäure, nur mit dem Unterschied, daß hier die Bildung des Chinolinderivats zurückgedrängt und der Pyrrolidinringschluß begünstigt wird.

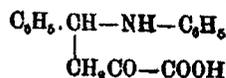
Kondensiert man aber zunächst Benzaldehyd mit Brenztraubensäure zu der festen Cinnamoylameisensäure, und läßt man Anilin auf diese einwirken, so entsteht das Anilinsalz der Säure, das sich beim Erwärmen quantitativ in Diphenyldiketopyrrolidin (III) umlagert, gleichgültig ob man Äther oder Alkohol als Lösungsmittel anwendet.

Ähnlich wie Eisessig beeinflussen den Reaktionsverlauf die in den Benzolkern des Anilins eingeführten NO_2 -Gruppen (desgleichen Acylreste in der Brenztraubensäure). So gelang es nicht, die Nitroaniline oder Nitrotoluidine mit Benzaldehyd und Brenztraubensäure zu Cinchoninsäuren zu kondensieren; es entstanden dabei ausschließlich die entsprechenden Diketopyrrolidinderivate bzw. das entsprechende Nitroanil.

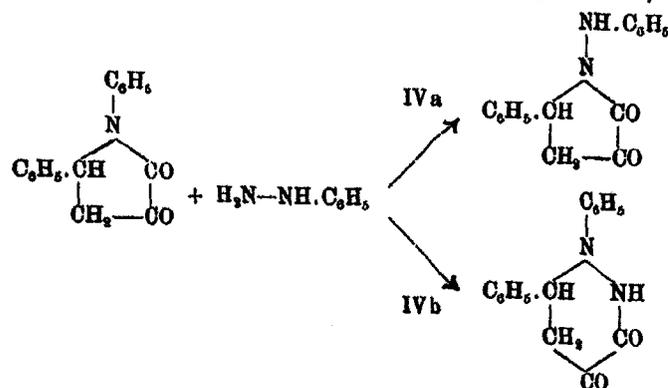
Diphenyldiketopyrrolidin läßt sich nicht zu Atophan umlagern.



Mit 80 Prozent Schwefelsäure wird es vermutlich zur Säure



aufgespalten. Ein eigenartiges Verhalten zeigt seine Carbonylgruppe in 4: Es gelingt nicht, sie mit Anilin oder Phenylhydrazin zur Kondensation zu bringen. Mit Phenylhydrazin reagiert Diphenyldiketopyrrolidin auf zweierlei Weise. Wird es in äquimolekularen Mengen verwendet, so wird der Anilinrest durch den Phenylhydrazinrest verdrängt, entsprechend der Formel IV a bzw. IV b (diese Reaktion verläuft quantitativ):



Die neue Verbindung hat sauren Charakter (ist unter Salzbildung in Alkalien löslich), zeigt reduzierende Eigenschaften (Silbersalz wird in der Wärme zu Silber reduziert) und ist kupplungsfähig mit Diazoverbindungen.

Wendet man dagegen überschüssiges Phenylhydrazin (z. B. 10% Überschuß) an, so entsteht zwar aus dem Diphenyldiketopyrrolidin hauptsächlich die Substanz IV a bzw. IV b, daneben aber auch eine Verbindung $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{ON}_2$ (?), deren chemische Struktur bis jetzt nicht ermittelt werden konnte, und die man gleichfalls erhält, wenn man Phenylhydrazin mit dem Döbnerschen „Anil-anilid“ zur Kondensation bringt.

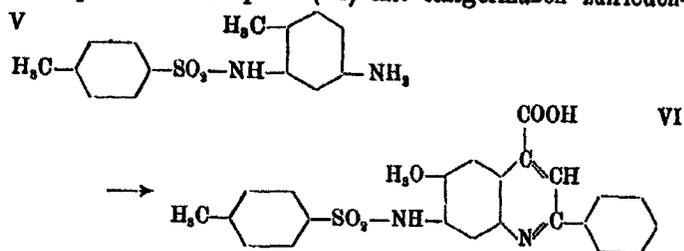
Bei der Döbnerschen Atophansynthese konnte eine Entwicklung gasförmigen Wasserstoffs nicht festgestellt werden; auch gelang es nicht, die Ausbeute an Atophan zu erhöhen.

Dagegen eignen sich m-Tolylendiamin und dessen Acetyl- sowie Toluolsulfonylderivate ganz besonders zur Synthese der

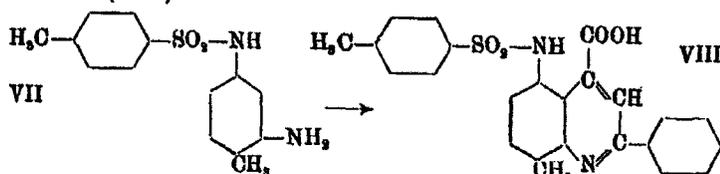
Atophanderivate, wobei die Ausbeuten teilweise weit über die bei Döbners Atophansynthese steigen.

Bei der Darstellung der isomeren Monotoluolsulfonyl-m-toluyldiamine geschah die Einführung des Toluolsulfonylrestes in die jeweils gewünschte Aminogruppe durch Verwendung der entsprechenden Nitrotoluidine, oder indem man die frei zu erhaltende Aminogruppe zunächst durch Acetylierung vor der Einwirkung des Toluolsulfochlorids schützte und nachträglich die Acetylgruppe wieder abspaltete.

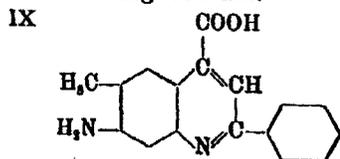
Während Di-Toluolsulfonyl-m-toluyldiamin mit Benzaldehyd und Brenztraubensäure nicht reagiert, geben beide Mono-Toluolsulfonylverbindungen des m-Toluyldiamins mit jenen beiden Komponenten die entsprechenden Toluolsulfonylaminomethylatophane. Das o-substituierte p-Toluidin (V) liefert das entsprechende Atophan (VI) mit einigermaßen zufrieden-



stellender Ausbeute (51% der Theorie), während die Kondensation mit dem p-substituierten o-Toluidin (VII) sehr träge verläuft (VIII).

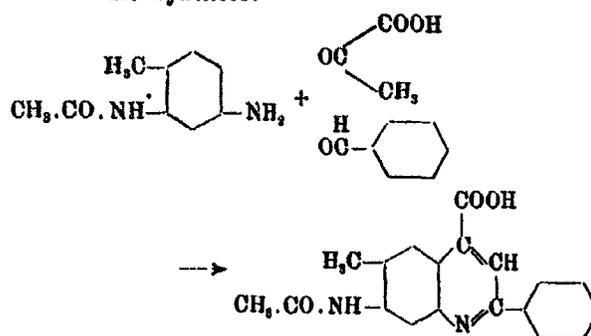


m-Toluyldiamin selbst reagiert mit Benzaldehyd und Brenztraubensäure unter Bildung von IX:

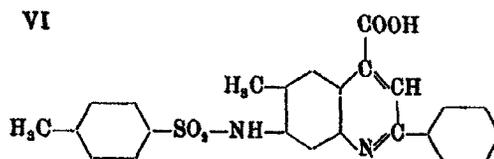


(Ausbeute 67—85% der Theorie).

Der Beweis, daß hierbei die in p-Stellung zur Methylgruppe befindliche und nicht die o-ständige NH_2 -Gruppe des m-Toluyldiamins sich an dem Chinolinringschluß beteiligt, wurde durch die Synthese:



und nachträgliche Abspaltung des Acetylrestes sowie durch die Abspaltung des Toluolsulfonylrestes aus der Verbindung VI erbracht.



Bei allen vier zuletzt genannten Cinchoninsäuresynthesen entstehen in kleinen Mengen soda-unlösliche Nebenprodukte, die die entsprechenden Pyrrolidinderivate sein dürften.

Die Kondensation des Resacetophenons mit Isatin verläuft quantitativ und liefert reines Dioxyatophan.

Die Methyl- und Äthylester des Dioxyatophans, sowie des 6-Methyl-7-toluolsulfonylaminoatophans sind leicht zugänglich; sie sind gegenüber den Säuren durch größere Löslichkeit ausgezeichnet und bilden mit verdünnter Natronlauge in Wasser leicht lösliche Salze.

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn

Einfache Darstellungsweise des Tetraphenyl-cyclo-pentadlenons

(Die Reaktionsfähigkeit positivierter H-Atome. V.)¹⁾

Von W. Dilthey und Ferd. Quint

(Eingegangen am 20. August 1930)

Wie W. Dilthey und Birg. Stallmann²⁾ in Bestätigung vorliegender Literaturangaben zeigen konnten, ist die Reaktionsfähigkeit beider Methylengruppen im Dibenzylketon gegenüber Aldehyden derart ungleich, daß Di-Substitutionsprodukte, wie z. B. Dibenzal-dibenzylketon entweder überhaupt nicht, oder wie an dem Beispiel des 5-Nitrosalicylaldehyds³⁾ gezeigt wurde, nur schwierig erhalten werden können. Dasselbe gilt, wie in neuerer Zeit von E. Benary und G. A. Bitter⁴⁾ dargetan wurde, auch für die Kondensation mit Säureestern nach L. Claisen.

Ganz anders verhält sich aber die zweite Methylengruppe, wenn nach Kondensation der ersten mit der zweiten eine Ringschließung möglich ist. In diesem Falle erweist sie sich als sehr reaktionsfähig, wie schon L. Claisen und Th. Ewan⁵⁾ beim Oxalyldibenzylketon zeigen konnten, worauf außer den von W. Dilthey und Birg. Stallmann bereits erwähnten Beispielen⁶⁾ hingewiesen sei.

Ganz analoge Erfahrungen machten wir, als wir Dibenzylketon mit Benzil unter dem Einfluß von Alkali zu kondensieren versuchten. Mit überraschender Leichtigkeit führt eine solche

¹⁾ IV. Mitteilung: Dies. Journ. 127, 292 (1930).

²⁾ Ber. 62, 1803 (1929).

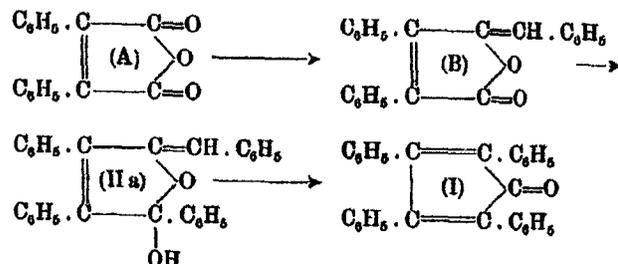
³⁾ W. Dilthey u. Birg. Stallmann, a. a. O.

⁴⁾ E. Benary u. G. A. Bitter, Ber. 61, 1057 (1928).

⁵⁾ L. Claisen u. Th. Ewan, Ann. Chem. 284, 245 (1894).

⁶⁾ A. a. O.

Kondensation entsprechend dem skizzierten Schema¹⁾ zum schwarzen Tetraphenyl-cyclo-pentadienon, welches zuerst von K. Ziegler und B. Schnell²⁾ aus 1,2,4,5-Tetraphenyl-pentandion-(1,5) über mehrere Zwischenprodukte hinweg und fast gleichzeitig von A. Löwenbein und G. Ulich³⁾ aus Diphenylmaleinsäureanhydrid (A) durch Kondensation mit Phenyllessigsäure zu (B) und Einführung des vierten Phenyls mittels Phenylmagnesiumbromids (IIa) erhalten wurde. Da die letztgenannte Darstellungsweise sich mit der unsrigen in einem Punkte berührt, sei sie in den von den genannten Autoren angegebenen Formeln wiedergegeben:



Den Körper IIa erhält man nun leicht durch Versetzen einer alkoholischen Lösung von Dibenzylketon und Benzil mit wenig Natriumalkoholat in der Kälte. Er wurde früher schon aus Benzil und Dibenzylketon mit wässrigem Alkali von G. G. Henderson und R. H. Corstophine⁴⁾ erhalten. Die Analyse zeigt, daß er durch Abspaltung einer Molekel Wasser zwischen den Komponenten entstanden ist. Da die Verbindung alle Eigenschaften der von A. Löwenbein und G. Ulich⁵⁾ beschriebenen Substanz vom Schmp. 210° zeigt, insbesondere mit Wasser entziehenden Mitteln leicht unter Abgabe von 1 Mol Wasser in Tetraphenyl-cyclo-pentadienon (I) übergeht⁶⁾, kann über ihre

¹⁾ Vgl. die Tabelle S. 148.

²⁾ K. Ziegler u. B. Schnell, Ann. Chem. 445, 266 (1925).

³⁾ A. Löwenbein u. G. Ulich, Ber. 58, 2662 (1925).

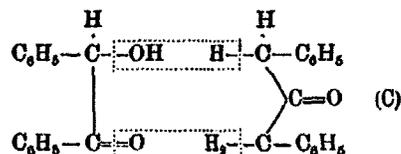
⁴⁾ Journ. chem. Soc. 79, 1256 (1904). Vgl. auch H. I. v. Liebig, Ann. Chem. 405, 188 (1914), wo auch die übrige Literatur vermerkt ist.

⁵⁾ A. a. O.

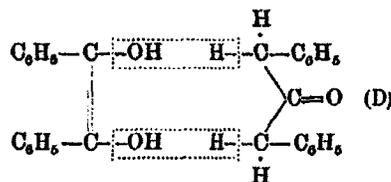
⁶⁾ Dieser Übergang ist den englischen Forschern, obwohl sie Rotfärbung beobachtet haben, entgangen.

Identität kein Zweifel obwalten. Natürlich würde man der Substanz, unserer Darstellungsweise folgend, zunächst keine ringförmige Struktur beilegen wollen, wie dies A. Löwenbein und G. Ulich (IIa) nach ihrer Reaktionsweise folgerichtig getan haben, sondern eine offene Formel bevorzugen. Hiergegen spricht jedoch einmal, daß der Körper farblos ist, und dann, daß er durch Reduktion¹⁾ leicht und glatt in einen Körper vom Schmp. 163° (III) verwandelt werden kann, den man in ebenfalls sehr guter Ausbeute durch Kondensation von Benzoin (an Stelle von Benzil) mit Dibenzylketon erhält.

Die letztgenannte Reaktion kann in zweifachem Sinne verlaufend gedacht werden, einmal dadurch, daß die zweimalige Wasserabspaltung zwischen den Komponenten unter Bildung von (III) so verläuft, daß je eins der beiden am 5-Ring befindlichen H-Atome aus dem angewandten Benzoin und Dibenzylketon herkommt und damit ihre 2,3-Stellung im Cyclopentenonring bewiesen wäre (C),



oder durch eine Reaktion, die von der Enolform des Benzoins ausgeht, wodurch die beiden H-Atome als beide vom Dibenzylketon herkommend an den der Carbonylgruppe benachbarten C-Atomen, also in 2,5-Stellung haften würden (D).



Da das Dihydro-keton (Schmp. 163°) jedoch leicht aus dem Wasseradditionsprodukt (II) des Ketons entsteht und dieses weder nach unserem Darstellungsverfahren, noch nach dem

¹⁾ Auf die Resultate der englischen Forscher, auch bei ihren Reduktionsversuchen, kommen wir noch zurück.

von Löwenbein und Ulich Wasserstoff und Hydroxyl an den C-Atomen 2 und 5 haben kann, während die Nachbarsstellung dieser beiden Liganden in 2- und 3-Stellung sich zwangloser ergibt, nehmen wir letztere als bei weitem wahrscheinlicher an und formulieren die Additionsprodukte des Ketons (auch die mit Brom) zunächst als 2,3-Derivate: das Dihydroprodukt also nach (III).

Die Überführung des farblosen Benzoin-Kondensationsproduktes (III) in das tieffarbige Keton (I) erfolgt durch Oxydationsmittel.

Schließt man bei der Kondensation von Dibenzylketon mit Benzoin die Luft nicht aus, so erhält man stets ein Gemisch von (I) und (III). Leitet man während der Reaktion Sauerstoff ein, so entsteht hauptsächlich das Keton (I).

Allerdings könnte hier die Reaktion auch so verlaufen, daß zunächst Benzoin zu Benzil oxydiert wird und dieses dann die Kondensation mit Dibenzylketon eingeht. Deshalb ist es wichtig, daß es gelang, den Dihydrokörper (III) direkt zum Keton (I) zu dehydrieren und zwar mittels Broms. Wird ein Überschuß von Brom angewandt oder läßt man Brom direkt auf das rote Keton einwirken, dann addiert sich dies an das Keton unter Bildung eines farblosen Dibromids (IV), welches dem Dichlor-tetraphenyl-cyclo-pentadienon von E. Bergmann und A. Bondi¹⁾ in seinen Eigenschaften zu entsprechen scheint. Es gibt Brom unter Rückbildung des Ketons anscheinend leichter ab als jenes Chlor, da die Herausnahme der Cl-Atome dort mit Kupfer erfolgte, während bei uns die Bromabgabe schon beim Kochen in Lösungsmitteln stattfindet. Über die Stellung der Bromatome kann auch hier nichts Bestimmtes ausgesagt werden. Aus oben angeführten Gründen ist 2,3-Stellung wahrscheinlich.

Mit konz. Schwefelsäure zeigt Tetraphenyl-cyclo-pentadienon violettblaue Halochromie. Beim Eingießen dieser Lösung in Wasser fällt ein flockiger Niederschlag aus, der in feiner Suspension fast farblos aussieht, beim Abfiltrieren jedoch infolge dichter Packung rot erscheint und sich nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig als Tetraphenyl-cyclo-pentadienon erweist.

¹⁾ E. Bergmann u. A. Bondi, Ber. 63, 1173 (1930).

Hieraus erhellt, daß die Farbintensität des Ketons relativ gering ist. Läßt man jedoch die violettblaue Lösung des Ketons in Schwefelsäure einige Zeit stehen, so verblaßt die Farbe, und das rote Keton kann nicht mehr zurückgewonnen werden.

Von besonderem Interesse sind die Reduktionsprodukte, die sich aus dem roten Keton (I) und aus dem farblosen Oxyketon (II) erhalten lassen. Ersteres liefert mit Zinkstaub in Eisessig glatt das sekundäre Carbinol (V), welches rote Halochromie zeigt, durch Licht sich dunkel färbt, unter Dehydrierung mit Brom glatt ins Keton zurückoxydiert wird und daher die Wasserstoffatome wohl an der Carbonylgruppe aufgenommen hat. Neben diesem Carbinol bildet sich in untergeordneter Menge auch das Dihydroketon (III), welches ausschließlich entsteht, wenn die Reduktion von (I) mit Palladium vorgenommen wird.

Es sei besonders darauf hingewiesen, daß nur das Tetraphenyl-cyclo-pentadienon farbig ist — dunkelrot, aber von relativ geringer Farbintensität —, während seine sämtlichen durch Addition entstandenen Derivate vollkommen farblos erscheinen.

Es ist zu hoffen, daß der Zusammenhang zwischen Farbe und Konstitution dieser Ketone der Untersuchung zugänglich sein wird, da es sich gezeigt hat, daß die Reaktion, die zu den tieffarbigem Ketonen führt, eine allgemeine ist für 1,2-Diketone einerseits und dibenzylketonartig gebaute Methylenkörper andererseits. So reagieren z. B. leicht und glatt mit Dibenzylketon: Phenanthrenchinon, Acenaphtenchinon, β -Oxy-napthochinon usw. In allen Fällen entstehen tieffarbige, blau bis grünschwarze Produkte, über welche demnächst berichtet werden soll.

Experimenteller Teil

Kondensation von Benzil und Dibenzylketon mit alkoholischer Kalilauge in der Kälte

2,3,4,5-Tetraphenyl-3-oxy-4,5-cyclopentenon (II)

2 g fein pulverisiertes Benzil und 2 g Dibenzylketon werden in 40 ccm Alkohol aufgeschlemmt und mit 0,25 ccm äthylalkoholischer Kalilauge (1:4) versetzt. Unter geringer Bräunung geht nach 3—5 Minuten alles in Lösung, worauf ein

krystalliner Niederschlag auszufallen beginnt. Aus Alkohol erhält man lange, farblose Nadeln, die bei 210° unter Rotfärbung schmelzen. Ausbeute 8,1—8,2 g. Der Körper ist identisch mit dem von A. Löwenbein und G. Ulich¹⁾ aus Benzal-diphenyl-maleid und Phenylmagnesiumbromid erhaltenen Produkt und läßt sich nach den dort beschriebenen Methoden leicht in Tetraphenyl-cyclo-pentadienon überführen. Seine Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure ist blauviolett. In einer Eisessiglösung bewirkt ein Tropfen Perchlorsäure eine rötlich-gelbe Färbung.

0,1280 g Subst.: 0,3910 g CO_2 , 0,0616 g H_2O .

$\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{O}_2$	Ber. C 86,56	H 5,47
	Gef. „ 86,70	„ 5,60

Reduktion des 2,3,4,5-Tetraphenyl-3-oxy-4,5-cyclopentenons (II) zu 2,3,4,5-Tetraphenyl-cyclopentenon (III) mittels Zinkstaubs

5 g der Substanz vom Schmp. 210° werden in 100 ccm Eisessig in der Hitze gelöst und mit 10 g Zinkstaub 2—3 Stdn. auf dem Wasserbad erwärmt. Sodann wird vom Zinkstaub abfiltriert und mit Wasser ein weißer Niederschlag gefällt, der nach dem Trocknen und Umkrystallisieren aus Alkohol bei 162 — 163° schmilzt.

Im Gemisch mit dem Kondensationsprodukt aus Benzoin und Dibenzylketon (III) trat keine Depression auf.

Wird der Körper vom Schmp. 210° anstatt mit Zink mit Platinmohr in Eisessig im Wasserstoffstrom reduziert, so erhält man zwei Reduktionsprodukte, von denen das eine bei 163° schmilzt, aber nicht mit dem vorher beschriebenen Dihydro-cyclopentadienon identisch ist, da die Mischprobe eine starke Depression und die gelbe Lösung in konz. Schwefelsäure sofort grünliche Fluorescenz zeigt, während das andere gegen 220° schmilzt und in konz. Schwefelsäure fluoresciert.

Führt man die katalytische Hydrierung mit Palladium aus, so entsteht ein bei 144° schmelzender Körper, der keinerlei Halochromie mehr zeigt.

¹⁾ A. Löwenbein u. G. Ulich, a. a. O.

Kondensation von Benzil und Dibenzylketon mit alkoholischer Kalilauge in der Hitze

2,3,4,5-Tetraphenyl-cyclo-pentadienon (I)

Zu einer siedenden Lösung von 2 g Benzil und 2 g Dibenzylketon in 40 ccm Alkohol fügt man 0,5 ccm äthylalkoholische Kalilauge (1:4). Unter starkem Aufschäumen färbt sich der KÖlbcheninhalt rot-schwarz. Nach kurzem Sieden (1—2 Min.) beginnt das Kondensationsprodukt in prächtigen, schwarzglänzenden Krystallen auszufallen. Der Körper ist nach dem Auswaschen mit Alkohol analysenrein und schmilzt bei 216—218°. Ausbeute 3,4 g.

0,1820 g Subst.: 0,6042 g CO₂, 0,0988 g H₂O.

C ₂₆ H ₂₀ O	Ber. O 90,58	H 5,25
	Gef. „ 90,54	„ 5,48

Die Lösungsfarbe des Ketons in konz. Schwefelsäure ist blauviolett. Die Farbe verblaßt nach einiger Zeit. Anscheinend ist Sulfurierung eingetreten. Gießt man die violettblaue Lösung sofort in Wasser, wobei man von unverändertem Keton, welches nur schwierig gelöst wird, durch ein Glasfilter filtriert, so scheiden sich blaßrote Flocken aus, die in dichter Packung dunkelrot erscheinen und aus Eisessig umgelöst den Schmelzpunkt 216—218° des unveränderten Ketons haben.

Durch Kochen des Ketons in Eisessig bei Gegenwart von PbO₂ tritt Oxydation ein, da die rote Farbe schnell verblaßt. Das Reaktionsprodukt kann mit Wasser als farbloser Körper gefällt werden. Auch mit salpetriger Säure erleidet das Keton eine Veränderung, indem es in einen blaßgelben Körper verwandelt wird.

Reduktion des Tetraphenyl-cyclo-pentadienons mit Palladium zu Tetraphenyl-cyclo-pentenon (II)

1 g des Ketons wird mit 1 g Pd-Bariumsulfatkatalysator¹⁾ in 150 ccm über Kaliumpermanganat destilliertem Eisessig unter Einleitung von Wasserstoff rückfließend erhitzt. Die nach 10—15 Minuten völlig entfärbte Lösung wird heiß vom Katalysator abfiltriert und in Wasser gegossen. Es fällt ein

¹⁾ J. Herzig u. F. Faltis, Ann. Chem. 431, 48 (1922).

flockiger, weißer Niederschlag, der, aus Alkohol umkrystallisiert, bei 162—163° schmilzt und im Gemisch mit dem Kondensationsprodukt aus Benzoin und Dibenzylketon (III) keine Depression zeigt.

Reduktion des Tetraphenyl-cyclo-pentadienons mit Zink zu Tetraphenyl-cyclo-pentadienol (V)

3 g Keton werden in 50 ccm Eisessig zum Sieden gebracht. Bei vorsichtigem Zugeben von 3—4 g Zinkstaub entfärbt sich die Lösung sofort. Die noch heiß vom Zinkstaub befreite Lösung scheidet beim Erkalten ein Gemenge farbloser, verfilzter Nadelchen aus Zinkacetat und dem Reduktionsprodukt ab. Nach Waschen mit Eisessig und Wasser schmilzt der Körper unter Rotfärbung bei 139—140°. Er stellt der Analyse nach ein Eisessigaddukt vor.

0,1212 g Subst.: 0,3698 g CO₂, 0,0650 g H₂O.¹⁾

C ₂₁ H ₂₀ O ₂	Ber. C 83,37	H 5,87
	Gef. „ 83,21	„ 6,00

Der Nachweis des Eisessigs gelang einwandfrei durch die Kakodylreaktion.

Die Verbindung ist lichtempfindlich und färbt sich an der Oberfläche rötlichbraun, wobei sich das Keton zurückbildet, da der Körper auch durch Oxydation mit wenig Brom in warmem Eisessig glatt ins Keton zurückverwandelt wird (Mischprobe). Die Lichtempfindlichkeit wird bedeutend gesteigert, wenn man die Substanz aus verdünntem Aceton umkrystallisiert, wodurch sie 1 Mol Krystallessig verliert, was aus dem Ausbleiben der Kakodylreaktion und der Analyse hervorgeht

0,1148 g Subst.: 0,3732 g CO₂, 0,0800 g H₂O.¹⁾

C ₂₀ H ₂₀ O	Ber. C 90,11	H 5,74
	Gef. „ 89,85	„ 5,85

Die Substanz zeigt mit konz. Schwefelsäure eine kirschrote Halochromie.

Aus der farblosen Mutterlauge erhält man mit Wasser noch einen weißen Körper, welcher durch Mischschmelzpunkt als Tetraphenyl-cyclo-pentenon vom Schmp. 162—163° identifiziert werden konnte. Die Reduktion mit Zinkstaub kann also auch an der Lückenbindung angreifen.

¹⁾ Die Analyse verdanken wir Herrn cand. chem. Paulus, Bonn.

Bromierung des Tetraphenyl-cyclo-pentadienons (IV)

3 g fein gepulvertes Keton werden in 50 ccm Toluol warm gelöst und nach dem Abkühlen auf Handwärme mit einem geringen Überschuß der berechneten Menge Brom versetzt. Sofort verschwindet die rote Farbe des Ketons, und aus der schwach braun gefärbten Lösung (Überschuß von Brom) fällt über Nacht ein mikrokristalliner, seidenglänzender Niederschlag. Er läßt sich aus warmem Toluol unter Zusatz eines Tropfens Broms umkristallisieren. Man erhält ein mikrokristallines Pulver von seidigem Glanz, bei vorsichtigem Arbeiten in verdünnter Lösung schön ausgebildete Krystalle, die farblos sind und bei 169—170° unter Rotfärbung schmelzen. Ausbeute 3,6 g.

0,0986 g Subst.: 0,2188 g CO₂, 0,0824 g H₂O. — 0,2200 g Subst.: 0,1571 g AgBr.

C ₂₀ H ₂₀ OBr ₂	Ber. C 63,99	H 3,71	Br 29,38
	Gef. „ 63,75	„ 3,87	„ 29,08

Man kommt zu demselben Körper, wenn man eine Aufschlammung des Ketons in Benzol oder Eisessig mit Brom einige Zeit stehen läßt. Er dürfte dem von Bergmann und Bondi¹⁾ erhaltenen Dichlorderivat entsprechen.

Abspaltung von Brom aus dem Bromadditionsprodukt des Tetraphenyl-cyclo-pentadienons

Ebenso leicht wie Tetraphenyl-cyclo-pentadienon Brom addiert zu einem farblosen Dibromderivat, spaltet es das Brom wieder ab unter Rückbildung des tieffarbigen Ketons. Schon in der Nähe des Schmelzpunktes verliert das weiße Produkt (IV) Brom. Glatter wird die Abspaltung des Broms herbeigeführt durch kurzes Erwärmen in Eisessig, Acetanhydrid, Toluol, Pyridin u. a. Das Keton krystallisiert beim Abkühlen in schwarzen Blättchen aus. Mischschmelzpunkt mit dem synthetischen Produkt 216—218°.

Kondensation von Benzoin und Dibenzylketon mit alkoholischer Kalilauge. Tetraphenyl-cyclo-pentenon (III)

Zu einer siedenden Lösung von 30 g Benzoin und 30 g Dibenzylketon in 100 ccm Alkohol fügt man 75 ccm alkoholo-

¹⁾ A. a. O.

liche Kalilauge (1:4), wobei sofort intensive Braunfärbung auftritt. Nach etwa halbstündigem Kochen unter Rückfluß beginnen weiße Krystalle auszufallen. Man läßt erkalten, nutsch den Krystallbrei ab und befreit durch wiederholtes vorsichtiges Anschlännen mit Äther und scharfes Absaugen von der braunen Mutterlauge. Die weißen Krystalle besitzen schon einen hohen Reinheitsgrad, denn aus Alkohol, Benzol oder verdünntem Eisessig erhält man sie als Nadelchen oder auch in derberer Form von fast unverändertem Schmp. 162—163°. Der Körper schmilzt unter Blasenentwicklung und färbt sich, wenn man längere Zeit über den Schmelzpunkt erhitzt, rot. Er löst sich in konz. Schwefelsäure mit grünlichgelber Farbe, die nach 1—2 Tagen in eine intensiv grüne Fluorescenz übergeht. Ausbeute 44 g.

4,411 mg Subst.: 14,625 mg CO₂, 2,27 mg H₂O.¹⁾ — 0,2719 g Subst.:
in 17,58 g Benzol 0,196° Gefrierpunktserniedrigung.

C ₂₀ H ₁₂ O	Ber. C 90,11	H 5,74	M 386
	Gef. „ 90,48	„ 5,76	„ 394

Dehydrierung des Kondensationsproduktes aus Benzoin und Dibenzylketon (III) zu Tetraphenyl- cyclo-pentadienon (I)

In einem Kolben mit eingeschliffenem Kühler werden 5 g des Kondensationsproduktes (III) in 40 ccm Eisessig auf dem Wasserbade gelöst. Bei Zugabe von 1 g Brom (ein Überschuß ist zu vermeiden) tritt sofort unter heftiger Bromwasserstoffentwicklung die rote Farbe des Ketons auf, das schon nach etwa 5 Minuten in schönen, schwarzglänzenden Blättchen auszufallen beginnt. Man erwärmt noch 1½ Stunde auf dem Wasserbade, läßt ebensolange erkalten, nutsch ab und wäscht mehrmals mit Alkohol. Das Oxydationsprodukt ist analysenrein und schmilzt bei 216—218°. Ausbeute 2—3 g.

Im Gemisch mit dem Produkt aus Benzil und Dibenzylketon (I) trat keine Depression auf.

¹⁾ Analyse von Dr.-Ing. A. Schoeller, Berlin.

Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der deutschen Universität
in Prag

Beitrag zur Kenntnis der 2,3-Naphthalin- dicarbonsäure

Von Hans Waldmann

(Eingegangen am 15. August 1930)

Vom Naphthalin lassen sich, wenn man von der Naphthalensäure absieht, zwei Ortho-dicarbonsäuren ableiten. Die 1,2-Dicarbonsäure ist leichter zugänglich als die 2,3-Dicarbonsäure. Diese haben zuerst Freund und Fleischer¹⁾ dargestellt. Sie kondensierten Dimethylmalonylchlorid mit Naphthalin und erhielten außer zwei anderen Indandionen das 2,3-Naphthdimethylindandion und daraus durch Aufspaltung und Oxydation der resultierenden Naphthalin-2-dimethylacetyl-3-carbonsäure die Naphthalin-2,3-dicarbonsäure.

Es wurde versucht, die 2,3-Dicarbonsäure auf einem leichter zugänglichen Wege zu erhalten. Ausgehend von der 2,3-Oxynaphthoesäure wurde sie in bekannter Weise in die 2,3-Aminonaphthoesäure übergeführt und deren Aminogruppe durch die Cyangruppe ersetzt. Durch Verseifung der gebildeten 2,3-Naphthalinnitrilcarbonsäure wird die 2,3-Dicarbonsäure gewonnen. Ebenso wie die 1,2-Naphthalindicarbonsäure²⁾ verhält sich auch die 2,3-Dicarbonsäure bzw. ihr Anhydrid analog dem Phthalsäureanhydrid. Sie gibt mit Benzol und Derivaten Benzoyl-naphthoesäuren, die sich vorläufig nur schwer zum 2,3-Naphthanthrachinon und Derivaten ringschließen lassen. In der Natrium-Aluminiumchloridschmelze geben beide Anhydride mit Hydrochinon das angulare bzw. das lineare Napht-

¹⁾ Ann. Chem. 399, 215 (1913).

²⁾ Vgl. dies. Journ. [2] 127, 195 (1930).

chinizarin, die deutlich den Einfluß des aufgepfropften Benzolkernes auf das Chinizarin zeigen. Über diese Ergebnisse wird demnächst berichtet werden.

Versuche

2,3-Naphthalinnitrilcarbonsäure

37 g 2,3-Aminonaphthoesäure werden mit einer Mischung von 150 ccm Wasser und 50 g konz. Salzsäure bis zur Lösung erwärmt. Unter lebhaftem Umrühren wird rasch gekühlt, um das Chlorhydrat in möglichst feiner Verteilung auszuscheiden. Unter Kühlung wird mit 10 Prozent Nitrillösung diazotiert. Die Diazoniumsalzlösung wird in eine frisch bereitete, heiße Cuprokaliumcyanidlösung eingegossen (50 g Kupfersulfat, 60 g Kaliumcyanid, 300 ccm Wasser). Unter zeitweisem Umschütteln läßt man mehrere Stunden stehen. Dann wird noch einige Zeit erwärmt und gekocht. Das dunkelrotbraune Reaktionsprodukt wird angesäuert und filtriert. Die Naphthalinnitrilcarbonsäure ist stark verunreinigt und läßt sich nicht vollständig durch Umkrystallisieren, wohl aber durch Sublimation im Vakuum bei 270° rein erhalten. Sie ist gut löslich in Alkohol und krystallisiert daraus in gelblichen Blättchen vom Schmp. 273 bis 274°. Weniger gut löslich in Ligroin, Benzol und Chloroform.

0,1789 g Subst.: 0,4787 g CO₂, 0,0568 g H₂O. — 0,2003 g Subst.:
12,25 ccm N (21°, 742 mm).

C ₁₁ H ₇ O ₂ N	Ber. C 73,1	H 3,5	N 7,1
	Gef. „ 72,9	„ 3,5	„ 6,9

2,3-Naphthalindicarbonsäure

Man verseift die 2,3-Naphthalinnitrilcarbonsäure entweder durch Kochen mit konz. Lauge oder rascher und besser durch Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure. 5 g Nitrilcarbonsäure werden in 15 g Eisessig gelöst, dann 20 g konz. Schwefelsäure und 10 ccm Wasser zugegeben und unter Rückfluß 2 Stunden gekocht. Nach dem Erkalten und Verdünnen mit Wasser wird abgesaugt, die mit Wasser gewaschene Krystallmasse in verdünnter Sodalösung aufgenommen und einige Zeit mit Tier-

kohle gekocht. Aus dem Filtrat wird die 2,3-Dicarbonsäure durch verdünnte Schwefelsäure gefällt. Leicht löslich in Alkohol, aus Eisessig Säulchen vom Schmp. 240°. ¹⁾

0,1980 g Subst.: 0,4689 g CO₂, 0,0661 g H₂O.

C ₁₂ H ₈ O ₄	Ber. C 66,8	H 3,7
	Gef. „ 66,8	„ 3,8

2,3-Naphthalindicarbonsäureanhydrid durch Sublimation im Vakuum bei 240° glänzende Krystalle, die bei 246° schmelzen.

Die Anregung zu dieser Synthese der 5,3-Naphthalindicarbonsäure verdanke ich Herrn Dr. Erwin Schwenk, Berlin.

¹⁾ Vgl. Anm. 1 S. 150.

Mitteilung aus dem Laboratorium für Farben- und Textilchemie der
Techn. Hochschule Dresden

Beiträge zur Kenntnis der aromatischen Borverbindungen und der aus diesen gewinn- baren Arylquecksilbersalze

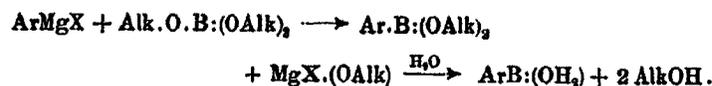
Von W. König und W. Scharrnbeck¹⁾

(Eingegangen am 19. August 1930)

Ausgehend von einer vor vielen Jahren durch Herrn. Dipl.-Ing. P. Nitsche im bakteriologischen Laboratorium der Techn. Hochschule Dresden gemachten Beobachtung, daß gewisse Arylborsäuren in vitro stark trypanocide Eigenschaften besitzen, haben wir das hauptsächlich von Michaelis und seiner Schule bearbeitete Gebiet der organischen Borverbindungen in der aromatischen Reihe etwas weiter ausgebaut, um jene Beobachtung systematisch verfolgen und eventuell bei dem einen oder anderen Präparat eine chemotherapeutische Verwendbarkeit nachweisen zu können. In letzterer Hinsicht stellte sich allerdings sehr bald heraus, daß — vermutlich wegen der allzuleicht erfolgenden hydrolytischen Abspaltung des Borsäurerestes vom aromatischen Kern — keine Erfolge zu erzielen waren. Immerhin sind dann die Versuche weiter geführt worden, weil sie eine Bereicherung unserer Kenntnisse nach der rein chemischen Seite hin versprachen.

¹⁾ Vgl. die Dr.-Ing.-Dissertation von Wilh. Scharrnbeck, Über aromatische Borverbindungen, Dresden 1915. Der größere Teil dieser Dissertation wurde im Jahre 1914 in dem damaligen Laborat. f. Farbenchemie und Färbereitechnik der Kgl. sächs. Techn. Hochsch. Dresden ausgearbeitet und nach der Einberufung des einen von uns (K.) zum Heeresdienste im Org.-chem. Labor. der gleichen Hochschule unter der Ägide des unvergeßlichen Ernst v. Meyer zu Ende geführt. Besondere Verhältnisse haben die Publikation der Ergebnisse dieser Arbeit in einer Zeitschrift solange verzögert.

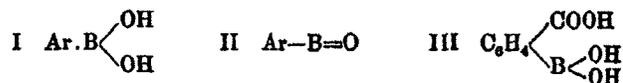
Studiert wurde in erster Linie die Bildung aromatischer Borsäuren (I) bzw. der ihnen entsprechenden Anhydride, der Arylboryde (II), nach der im Jahre 1909 von Khotinsky und Melamed¹⁾ angegebenen Methode der Umsetzung von Arylmagnesium-Verbindungen mit Borsäureestern (speziell Tri-isobutyl-borat), wodurch zahlreiche Vertreter jener von Michaelis auf viel umständlichere Weise (nämlich mit Hilfe von Bortrihalogeniden und Quecksilber-diarylen) gewonnenen Körperklasse mit einem Schlage viel leichter zugänglich geworden waren.²⁾ Der Reaktionsmechanismus dieser Synthese ist folgender:



Für das obenerwähnte chemotherapeutische Problem galt es zunächst, festzustellen, wie weit Substituenten im aromatischen Rest der Monoarylborsäuren den Effekt beeinflussen könnten. Darum wurden die folgenden, bis zum Abschluß unserer Arbeit entweder überhaupt noch nicht bekannt gewesen — diese sind mit einem Stern bezeichnet — oder nur auf anderem Wege gewonnenen Arylborsäuren synthetisiert:

- a) o-Chlorphenyl*, b) p-Bromphenyl*, c) o-, m*- und p-Anisyl-,
d) o-, m-, p-Tolyl-, e) α -, β -Naphthyl-, f) o*, m*, p-Benzoe-borsäure.

Die zuletzt angeführten drei Säuren (III) wurden nach der Methode von Michaelis und Richter³⁾ durch Oxydation der entsprechenden Tolylderivate mit Permanganat in schwach alkalischer Lösung gewonnen.

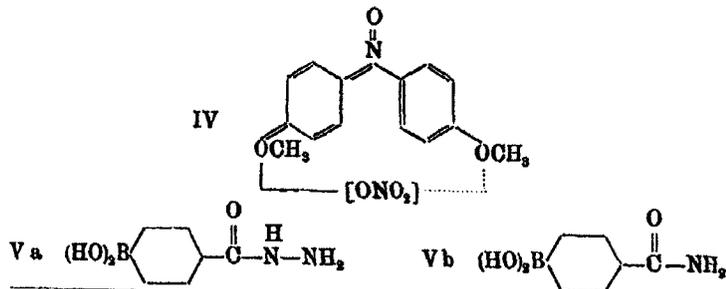


¹⁾ Ber. 42, 3090 (1909.)

²⁾ Lange nachdem unsere Arbeit abgeschlossen war, hat E. Krause (vgl. D.R.P. Nr. 371467) ein noch eleganteres, auf der Verwendung von BF_3 beruhendes, im übrigen ganz analoges Verfahren angegeben, das zudem den Vorzug besitzt, unter bestimmten Bedingungen auch die besonders interessanten (radikalartigen) Triaryl-borine zu liefern [vgl. Ber. 55, 1261 (1922); 57, 216 (1924); 59, 777 (1926)].

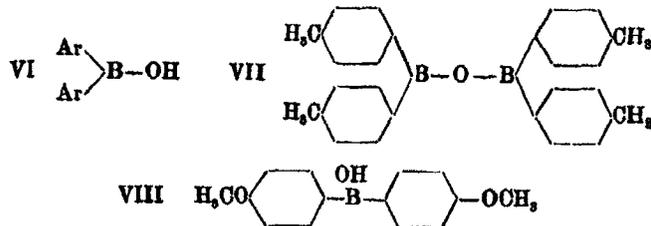
³⁾ Ann. Chem. 315, 33 (1901).

Besonders interessant wären natürlich Arylborsäuren mit Aminogruppen gewesen im Hinblick auf die für die Chemotherapie so wichtig gewordene Arsanilsäure sowie in Anbetracht der Möglichkeit ihrer Überführung in die verschiedenen Oxyphenylborsäuren. Alle Bemühungen, zu solchen Substanzen zu kommen, schlugen jedoch fehl: So gelang es z. B. nicht, durch Nitrieren der Phenyl- und p-Anisyl-borsäure wohldefinierte Nitroderivate als Vorstufen der gewünschten Aminoaryl-borsäuren zu gewinnen, denn immer — auch unter sehr milden Bedingungen — wurden die Borsäurereste abgespalten, und es bildete sich Nitrobenzol bzw. 2,4-Dinitro-anisol. (Im letzteren Falle deutete das intermediäre Auftreten intensiver Blaurotfärbung auf die Entstehung der später von K. H. Meyer¹⁾ gefaßten, stark farbigen N-Oxo-indophenoläthersalze (IV) hin.) — Auch der Versuch, auf dem Wege des Curtiusschen Abbaues von Säurehydraziden, d. h. im konkreten Falle über die Substanz Va hinweg zu Aminoaryl-borsäuren zu gelangen, verlief ergebnislos, da sich p-Benzoeborsäure mit Hydrazin nicht in Va umwandeln ließ, sondern unter Abspaltung von Borsäure und CO₂ Diphenyl gab. Aus ähnlichen Gründen war es unmöglich, an einem Säureamid der Formel Vb den A. W. Hofmannschen Abbau zum Amin durchzuführen. — Schließlich lieferte ein Versuch, o-Dimethylaminophenyl-borsäure nach dem Khotinskyschen Verfahren mit Hilfe der vom o-Joddimethylanilin derivierenden Organmagnesiumverbindung darzustellen, lediglich Dimethylanilin und Borsäure, d. h. die Hydrolysenprodukte der erwarteten Dimethylamino-phenylborsäure, die sonach intermediär entstanden sein dürfte, aber enorm leicht spaltbar sein mußte.



¹⁾ Ber. 52, 1476 (1919).

Diese negativen Resultate wurden bis zu einem gewissen Grade aufgewogen durch positive Ergebnisse bei Versuchen zur Gewinnung von sekundären Arylborsäuren = Diaryl-borsäuren (VI). Bis jetzt sind nämlich nur zwei Vertreter dieser Gruppe einigermaßen klar beschrieben worden: die Diphenyl-borsäure und das Anhydrid der Di-p-tolyl-borsäure von der vermutlichen Konstitution VII.

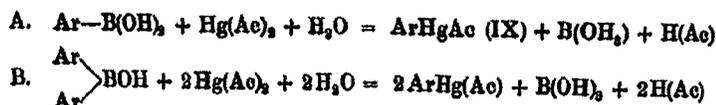


Erstere war aus Bortrichlorid und Diphenyl-quecksilber von Michaelis und Behrens¹⁾ in noch nicht ganz reinem Zustande erhalten worden, da die Substanz mit besonders großer Leichtigkeit ein Mol. Benzol unter Bildung von Phenyl-borsäure abstößt. Es ist uns nun gelungen, nicht nur diese Diphenylborsäure mit all ihren charakteristischen Eigenschaften, sondern auch die Di- β -naphthyl- und die Di-(p-bromphenyl)-borsäure — diese beiden allerdings wegen ihrer großen Zersetzlichkeit nicht in absolut reiner Form — vor allem aber die Di-p-anisylborsäure (VIII) — nach dem Verfahren von Khotinsky und Melamed²⁾ darzustellen, obwohl diese Autoren angegeben haben, daß sich bei der Einwirkung von Arylmagnesiumsalzen auf Borsäureester in diesen jeweils nur ein einziges Alkoxy durch Aryl austauschen lasse.

Eine besonders charakteristische Reaktion sowohl der primären wie der sekundären Arylborsäuren ist die von Michaelis aufgefundene Umsetzung mit Quecksilber-2-salzen in wäßriger Lösung, wobei in meist quantitativer Ausbeute nach den Gleichungen A und B Arylquecksilbersalze (IX) entstehen, die so relativ leicht zugänglich geworden sind.

¹⁾ Ber. 27, 244 (1894).

²⁾ A. a. O.



Eine Anzahl seinerzeit von uns neu dargestellter Vertreter dieser Organoquecksilberverbindungen sind im nachstehenden experimentellen Teil der Arbeit unter B beschrieben. Einige von ihnen sind ganz vor kurzem durch Nesmejanow¹⁾ auch auf andere Weise, nämlich durch katalytische Zersetzung der Aryldiazonium-trichloro-mercuroate mit Kupferpulver, erhalten worden. Unsere Befunde bezüglich der Eigenschaften der in Frage kommenden Verbindungen decken sich im wesentlichen mit denen des russischen Forschers.²⁾

Versuchstell

A. Aromatische Borsäuren

I. Monoarylborsäuren

p-Bromphenyl-borsäure, $\text{Br}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{B}(\text{OH})_2$

48 g p-Dibrombenzol werden in der üblichen Weise in 150 ccm trockenem Äther mit 4,8 g Magnesium unter Zusatz einer Spur Jod umgesetzt. Die erhaltene Lösung der Grignard-Verbindung gießt man in eine eingekühlte Lösung von 46 g Borsäure-isobutylester in 150 ccm wasserfreiem Äther, wobei man den Kolben kräftig schwenkt. Es bildet sich ein weißer, bald schmutziggrün und harzig werdender Niederschlag, der fest am Boden haftet. Man läßt dann einige Zeit stehen, versetzt mit Eisstückchen, neutralisiert mit kalter, verdünnter Schwefelsäure und äthert mehrmals aus. Die ätherische Lösung trocknet man mit geschmolzenem Natriumsulfat und destilliert dann den Äther ab. Das zurückbleibende Öl, das stark nach Isobutylalkohol und gebromten Benzolen riecht, unterwirft man

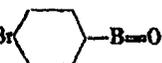
¹⁾ Ber. 62, 1010 (1929).

²⁾ Eine dritte, bisher nur in wenigen Fällen verwendete, ebenfalls ergiebige Methode beruht auf der Umsetzung von Arylmagnesiumsalzen mit Quecksilberhalogeniden. Vgl. Hilpert u. Grüttner, Ber. 46, 1886 (1913), sowie Slotta, dies. Journ. [2] 120, 249 (1929).

der Vakuumdestillation, aber nur so weit, bis bei 20 mm und etwa 50° eine Pause im Übergang eintritt. Hier unterbricht man die Destillation und läßt erkalten. Es scheidet sich aus dem Kolbenrückstand etwas unverändertes Dibrombenzol aus, das man durch Abnutschen vom Öl trennt. Letzteres kocht man kurze Zeit mit Wasser aus, worauf man die milchig getrübe Flüssigkeit durch ein genäßtes Filter gießt. Beim Erkalten des Filtrats krystallisiert die p-Bromphenyl-borsäure in Nadelchen aus, die aber noch durch Blättchen von Dibrombenzol verunreinigt sind. Das Auskochen jenes Öles kann man öfters wiederholen, wobei es sich immer dunkler färbt. Aus den vereinigten Filtraten erhält man durch Eindampfen auf dem Wasserbade weitere Mengen von Bromphenyl-borsäure. Zweimal aus Wasser umkrystallisiert, schmilzt sie bei 266°. Sie bildet weiße Nadelchen, die mit der Zeit einen rötlichen Schimmer annehmen und ist leicht löslich in Alkohol und Äther, schwerer in aromatischen Kohlenwasserstoffen und in Ligroin.

0,0998 g Subst. (lufttrocken): 0,1809 g CO₂, 0,0277 g H₂O.

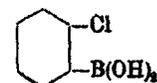
C ₆ H ₄ O ₂ BrB	Ber. C 85,82	H 2,99
	Gef. „ 85,75	„ 3,10

p-Bromphenyl-boroxyd, 

Dieses Anhydrid entsteht entweder beim mehrstündigen Erwärmen der vorbeschriebenen Säure auf 105° oder beim tagelangen Stehen im evakuierten Schwefelsäureexsiccator. Es bildet ein weißes, mikrokristallines Pulver vom Schmp. 280°.

0,1401 g exsiccatorrockene Subst.: 0,2014 g CO₂, 0,0290 g H₂O.

C ₆ H ₄ OBrB	Ber. C 89,84	H 2,19
	Gef. „ 89,20	„ 2,32

o-Chlorphenyl-borsäure, 

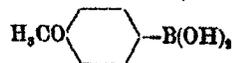
Die aus 4,8 g Magnesium metallic. und 38 g o-Chlor-brombenzol gewonnene ätherische Grignardlösung wurde, ganz ähnlich wie es bei der p-Bromphenyl-borsäure beschrieben worden ist, mit 48 g Triisobutylborat in die o-Chlorphenyl-borsäure

übergeführt, die aus heißem Wasser oder Ligroin in stark lichtbrechenden, farblosen Täfelchen krystallisiert, welche bei 149° schmelzen.

0,1129 g Subst.: 0,1895 g CO₂, 0,0404 g H₂O. — 0,0984 g Subst.: 0,0850 AgCl.

C ₉ H ₉ O ₂ ClB	Ber. C 46,02	H 3,84	Cl 22,66
	Gef. „ 45,79	„ 4,01	„ 22,52

p-Methoxyphenyl-borsäure (p-Anisyl-borsäure),



12 g Magnesium werden mit einer Lösung von 94 g frisch destilliertem p-Bromanisol in 300 ccm völlig wasserfreiem Äther übergossen und ein Krystallblättchen Jod zugegeben. Unter Vermeidung jeglichen Feuchtigkeitszutritts wird der Kolben, mit Rückflußkühler versehen, stehen gelassen. Nach einiger Zeit tritt die Reaktion von selbst ein. Wenn sie nachzulassen anfängt, erwärmt man noch einige Zeit auf dem Wasserbade, bis nur noch geringe Magnesiumreste vorhanden sind. Dann läßt man abkühlen und das abdekantierte Anisylmagnesiumbromid in eine gut vorgekühlte Lösung von 115 g Triisobutylborat in der dreifachen Menge wasserfreien Äthers unter gutem Umschütteln einlaufen, wobei sich ein weißer Niederschlag bildet. Nachdem man über Nacht hat stehen lassen, verseift man den entstandenen Anisylborsäure-isobutylester durch Einwerfen von Eiestückchen. Dabei geht der inzwischen harzig gewordene Niederschlag in einen rein weißen, körnigen über. Man neutralisiert dann mit verdünnter Schwefelsäure bis zur schwachen Kongoblaufärbung, wobei sich der Niederschlag allmählich löst. Die Anisylborsäure und den eventuell unverseiften Ester entzieht man der wäßrigen Lösung durch wiederholtes Ausschütteln mit Äther. Ein ätherische Probe darf, eingedampft und mit Wasser wieder aufgenommen, mit Quecksilberchlorid keine Trübung mehr geben. Die ätherische Schicht destilliert man mit Wasserdampf. Außer Äther und etwas Isobutylalkohol geht auch etwas Anisol über. Läuft das Wasser fast klar über, so filtriert man den erkalteten Kolbenrückstand, in welchem weiße Krystallblättchen herumschwimmen, während sich am Boden ein halbfestes Öl befindet. Letzteres

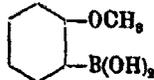
wird mit Wasser ausgekocht und dann durch ein vorher genähtes Filter von der wäßrigen Lösung abgetrennt. (Es dient zur Gewinnung der später zu beschreibenden Di-p-anisyl-borsäure.) Die vereinigten wäßrigen Filtrate werden zum größten Teil eingengt und dann abkühlen gelassen. Es fällt ein fast weißer Niederschlag aus, der nochmals aus Wasser umkrystallisiert werden muß. Man erhält rein weiße Blättchen vom Schmp. 207°, während Michaelis und Rabinerson¹⁾ 203–204° für die p-Anisyl-borsäure angeben. Durch Eindampfen des Filtrats bekommt man eine weitere Menge davon.

Die Analyse geschah durch Bestimmung des mit HgCl₂ ausgefallten Anisylquecksilberchlorids (vgl. w. u. S. 169). Im Filtrat wurde die Borsäure nach Marignac²⁾ bestimmt.

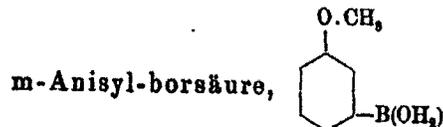
0,4071 g Subst.: 0,0955 g B₂O₃.

C₇H₉O₃B Ber. B 7,24 Gef. B 7,35

o-Methoxyphenyl-borsäure (o-Anisyl-borsäure),



Sie läßt sich nach gleichem Verfahren wie die p-Anisyl-borsäure aus o-Anisylmagnesiumbromid und Borsäure-triisobutylester darstellen und krystallisiert aus Wasser oder Ligroin in farblosen Nadeln, die bei 105° schmelzen (Michaelis und Geissler geben 165° an, was vielleicht auf einen Druckfehler zurückzuführen ist).

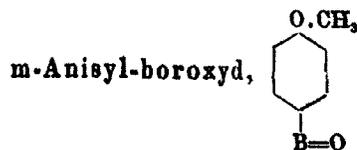


Diese bisher überhaupt noch nicht bekannt gewesene Verbindung läßt sich ebenfalls in der vorbeschriebenen Weise darstellen unter Verwendung von m-Bromanisol als Ausgangsmaterial. Es erwies sich hier als zweckmäßig, den Rückstand der — nach der Zersetzung der Grignardschen Additions-

¹⁾ Ber. 27, 255 (1894).

²⁾ Z. f. analyt. Chem. (Fresenius) I, 405.

verbindung erhaltenen — ätherischen Lösung des Reaktionsproduktes nicht mit Dampf zu destillieren, sondern ihn unmittelbar mit Wasser auszukochen, wobei die m-Methoxyphenylborsäure in schönen Blättchen erhalten wurde, die lufttrocken bei 147° schmolzen.



Durch mehrstündiges Erhitzen der vorbeschriebenen Säure auf 105° und nachfolgendes 14 tages Stehen im Exsiccator spaltete sie genau 1 Mol. H₂O ab unter Übergang in das Boroxyd obiger Formel, wobei sich der Schmelzpunkt allmählich auf 159° erhöhte.

0,1825 g exsiccatorgetrocknete Subst.: 0,3088 g CO₂, 0,0611 g H₂O.

C ₇ H ₇ O ₂ B	Ber. C 62,69	H 5,22
	Gef. „ 62,52	„ 5,16



Dieses aus p-Tolyl-magnesiumbromid gewonnene Säure erwies sich als identisch mit der von Michaelis beschriebenen Substanz; nur fanden wir ihren Schmelzpunkt bei 245°, statt bei 240°. Charakteristisch ist ihr leichter Übergang in das p-Tolyl-boroxyd beim Stehen im Schwefelsäureexsiccator. Die weißen Nadeln der Säure zerfallen zu einem farblosen, bei 259° schmelzenden Pulver, das beim Kochen mit Wasser wieder die bei 245° schmelzende Säure liefert.

Analyse der p-Tolyl-borsäure:

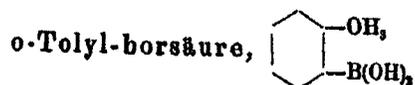
0,1940 g Subst.: 0,4881 g CO₂, 0,1170 g H₂O.

C ₇ H ₇ O ₂ B	Ber. C 61,76	H 6,62
	Gef. „ 61,59	„ 6,75

Analyse des Tolyl-boroxyls:

0,1045 g Subst.: 0,2721 g CO₂, 0,0574 g H₂O.

C ₇ H ₇ OB	Ber. C 71,19	H 5,93
	Gef. „ 71,03	„ 6,15



Der Schmelzpunkt der von uns nach dem Khotinsky-Melamedschen Verfahren gewonnenen Säure wurde bei 168° gefunden, während Michaelis und Behrens¹⁾ 161° angeben.

0,0929 g Subst.: 0,2105 g CO₂, 0,0555 g H₂O.

C ₇ H ₇ O ₃ B	Ber. C 61,76	H 6,68
Gef. „	61,78	„ 6,68

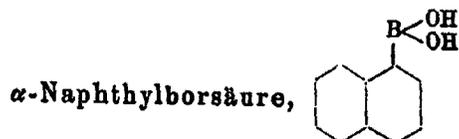
Durch scharfes Trocknen geht die Säure in o-Tolylboroxyd über, wobei aber in diesem Falle keine Schmelzpunktserhöhung eintrat. Die Nadelchen zerfallen sehr leicht zu Pulver. Sie sind in allen Lösungsmitteln weniger löslich als die Säure.

0,0881 g Subst.: 0,2295 g CO₂, 0,0481 g H₂O.

C ₇ H ₇ OB	Ber. C 71,19	H 6,98
Gef. „	71,01	„ 6,11



Diese bereits von Khotinsky und Melamed nach ihrem Verfahren dargestellte Substanz schmilzt nach unseren Beobachtungen bei 157°, also etwa 20° höher als die genannten Forscher angeben.



Der Versuch ergab, daß Naphthylmagnesiumbromid mit Borsäure-triisobutylester ebenso wie die Phenylverbindungen reagiert.

Die Darstellung der α-Naphthylborsäure wurde in der gewöhnlichen Weise durchgeführt. Nachdem man durch Fraktionieren den Äther von dem ätherischen Auszug entfernt hat, destilliert man zweckmäßig mit gewöhnlichem Dampf, um das als starke Verunreinigung auftretende Naphthalin zu entfernen.

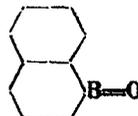
¹⁾ Ber. 27, 248 (1894).

Man dehne jedoch die Destillation nicht zu lange aus, um die Zersetzung der Naphthylborsäure zu verhüten, denn die Naphthylverbindungen der Borsäure sind viel zersetzlicher als die Phenylverbindungen. Beim Abkühlen scheiden sich große Mengen von weißen Blättchen aus, die aber immer noch Naphthalin enthalten, was man nach dem Absaugen und Trocknen deutlich durch den Geruch wahrnehmen kann. Durch vorsichtiges Auswaschen der Rohsäure mit Ligroin und mehrmaliges Umkrystallisieren aus Ligroin und Wasser entstanden Blättchen, deren Schmelzpunkt nicht höher als 202° zu treiben war. Michaelis und Behrens erhielten ein Produkt, das aus feinen Nadeln bestand, die bei 242° erweichten und bei 259° schmolzen, und zwar nachdem sie ebenfalls aus Wasser umkrystallisierten. Es besteht die Möglichkeit, daß wir es, wie bei der β -Naphthylborsäure, mit zwei Modifikationen zu tun haben. Diese gibt nämlich einerseits Blättchen vom Schmelzpunkt 248°, andererseits feine Nadelchen vom Schmp. 266°. Es gelang aber nicht, für die α -Naphthylborsäure den von Michaelis und Behrens gegebenen Schmelzpunkt zu erreichen.

0,0594 g lufttrockene Subst.: 0,1517 g CO₂, 0,0294 g H₂O.

C ₁₀ H ₆ O ₂ B	Ber. C 69,75	H 5,27
Gef. „	69,65	„ 5,54

α -Naphthyl-boroxyd,



Läßt man die α -Naphthyl-borsäure längere Zeit im Exsiccator über Schwefelsäure stehen, so geht sie unter Abgabe von 1 Mol. H₂O in obiges Anhydrid über, dessen Schmelzpunkt bei 207° gefunden wurde. Die Blättchen der Säure zerfallen hierbei zu verwitterten feinen Nadelchen, die aber sonst dieselben Eigenschaften wie die Säure haben. Der Wasserverlust wurde quantitativ bestimmt.

0,2080 g Subst. verloren 0,0218 g H₂O.

Ber. H ₂ O 10,46	Gef. H ₂ O 10,24
-----------------------------	-----------------------------

0,1270 g Subst.: 0,3622 g CO₂, 0,0580 g H₂O.

C ₁₀ H ₇ OB	Ber. C 77,92	H 4,55
Gef. „	77,76	„ 4,87



Die Darstellung entspricht genau derjenigen der α -Naphthylborsäure. Wie schon oben gesagt, besteht die β -Naphthylborsäure in zwei Modifikationen, die sich sowohl durch ihre Krystallform wie durch den Schmelzpunkt unterscheiden: a) farblose Blätter, die bei 248° und b) feine Nadeln, die bei 266° schmelzen. Die erstere Modifikation ist der gewöhnliche Zustand. Aus ihr erhält man die zweite Modifikation, wenn man die Säure in wenig absolutem Alkohol löst und in kaltes Wasser gießt. Durch Umkrystallisieren aus heißem Wasser nehmen die Nadeln wieder die Form von Blättern an.

Beim Aufbewahren der β -Naphthylborsäure im Schwefelsäureexsiccator geht die Säure in β -Naphthylboroxyd, $C_{10}H_7BO$, über (vgl. Michaelis und Behrens¹⁾).

II. Borbenzoesäuren. $C_6H_4(COOH) \cdot B(OH)_2$

Diese drei isomeren Säuren haben wir durch Oxydation der oben beschriebenen Tolyloborsäuren mit Permanganat²⁾ erhalten.

Die bereits bekannte Phenylborsäure-p-carbonsäure vom Schmp. 225° wurde bei einem Versuch, sie in das Anhydrid zu verwandeln, weitgehend in absublimierende Benzoesäure und Borsäure gespalten.

Die Phenylborsäure-o-carbonsäure, in analoger Weise dargestellt und aus heißem Wasser umkrystallisiert, bildet farblose, bei 152° schmelzende Nadelchen.

0,0878 g Subst: 0,1623 g CO_2 , 0,0849 g H_2O .

$C_7H_5O_4B$	Ber. C 50,60	H 4,22
	Gef. „ 50,41	„ 4,45

Die m-Borbenzoesäure kam allmählich aus der mit starker Salzsäure versetzten, vorher vom Mangansuperoxydhydrat befreiten Oxydationslösung in stark glänzenden Nadeln heraus, deren Schmelzpunkt nach dem Umkrystallisieren aus heißem Wasser bei 240° lag.

¹⁾ A. a. O.

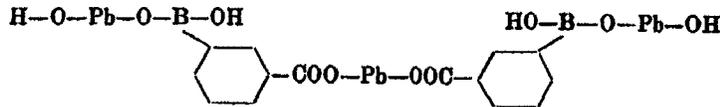
²⁾ Vgl. Michaelis u. Richter, Ann. Chem. 315, 38 (1901).

0,1498 g Subst.: 0,2662 g CO₂, 0,0558 g H₂O.

C₇H₇O₂B Ber. C 50,60 H 4,22
 Gef. „ 50,49 „ 4,34

Die Säure bildet analog zusammengesetzte Salze wie die p-Borbenzoesäure, nämlich ein basisches Bleisalz, ein normales Ba-Salz und ein von einer Art „Pyro“-benzoesäure ableitbares Silbersalz.

Das Bleisalz

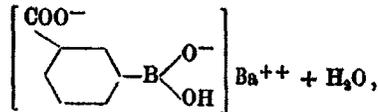


scheidet sich beim Versetzen einer ammoniakalischen Lösung der Phenylborsäure-3-carbonsäure mit Bleiacetat als sehr schwer löslicher weißer Niederschlag aus.

0,2499 g Subst.: 0,2318 g PbSO₄.

C₁₄H₁₄O₁₀B₂Pb₂ Ber. Pb 63,18 Gef. Pb 63,36

Das farblose, in heißem Wasser merklich lösliche Bariumsalz:



wird aus der kohlensäurefreien, ammoniakalischen Lösung mit Bariumchlorid gefällt.

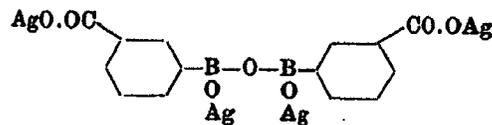
0,1978 g Subst. gaben beim Erwärmen auf 220° 0,0110 g H₂O ab.

C₇H₇O₄BBa + H₂O Ber. H₂O 5,64 Gef. H₂O 5,58

0,1314 g essiccatorrockene Subst.: 0,0958 g BaSO₄.

C₇H₇O₆BBa Ber. Ba 42,81 Gef. Ba 43,01

Das Silbersalz:



fällt durch AgNO₃ als weißer, sich rasch gelbfärbender Niederschlag, der bei längerem Stehen über der Mutterlauge infolge Bildung von Silberoxyd schwarz wird.

0,2090 g Subst.: 0,1611 g AgCl.

C₁₄H₁₄O₇Ag₄B₂ Ber. Ag 58,20 Gef. Ag 57,98

III. Diaryl-borsäuren

Diese Säuren bilden sich durchweg nur als Nebenprodukte der Monoaryl-borsäuren, wenn man letztere nach dem vorstehend an zahlreichen Beispielen beschriebenen Verfahren darstellt. Auch wenn man hierbei 2 Mol. der Grignardschen Magnesiumverbindungen anwendet, entstehen die Monoaryl-borsäuren in überwiegender Menge.



Zur Darstellung dieser von Michaelis bereits auf anderem Wege in nicht ganz reiner Form erhaltenen Substanz wurden 2 Mol. Phenylmagnesiumchlorid mit 1 Mol. Borsäure-triisobutylester umgesetzt. Um ersteres immer im Überschuß zu haben, wurde in diesem Falle — umgekehrt wie sonst — das Isobutylborat in die ätherische Lösung des Phenylmagnesiumbromids einlaufen gelassen. Nach dem Versetzen mit Wasser und verdünnter Schwefelsäure, Ausziehen mit Äther, Trocknen und Abdestillieren desselben wurde die gelbgefärbte Flüssigkeit der Vakuumdestillation unterworfen. Anfangs ging der bei der Reaktion gebildete Isobutylalkohol über. Bei 20 mm Luftdruck und zwischen 150 und 155° destillierte ein farbloses Öl, das in der Vorlage zu weißen Blättchen erstarrte. Diese Kryställchen wurden, da sie sehr einheitlich aussahen, ohne jede weitere Reinigung analysiert.

0,1297 g Subst.: 0,3786 g CO₂, 0,0786 g H₂O.

C ₁₂ H ₁₁ OB	Ber. C 79,12	H 6,09
	Gef. „ 79,60	„ 6,85

(für Monophenyl-borsäure, C₆H₅O₂B, vergleichsweise berechnet:

C 59,01 H 5,75).

Infolge Mangels an Material mußten wir uns mit der einen Verbrennung begnügen. Es besteht wohl kein Zweifel, daß hier die Diphenyl-borsäure vorlag. Sie schmolz bei 57,5°. Beim Liegen an der Luft wurden die Blättchen mit der Zeit schmierig und fühlten sich fettig an. Außerdem machte sich ein eigenförmlicher, durchdringender Geruch bemerkbar, der etwas an den Geruch des Phenols erinnert. Die Diphenyl-borsäure ist in Alkohol, Benzol und Petroläther leicht löslich. In kochen-

dem Wasser schmilzt sie zu hellgelben Öltröpfchen, die an der Oberfläche schwimmen. In der nichtleuchtenden Flamme des Bunsenbrenners am Platinöhr verbraunt, läßt sie die Flamme hell aufleuchten, und nur an den Rändern zeigt sich Grünfärbung.

Di-p-anisyl-borsäure (VIII)

Bei der Darstellung der p-Anisylborsäure waren bei der Wasserdampfdestillation im Kolben ein erstarrtes Öl und kleine Krystallblättchen zurückgeblieben, die abfiltriert worden waren. Das Öl wurde nunmehr in möglichst wenig heißem Methylalkohol gelöst. Beim Erkalten schieden sich allerdings wieder Öltröpfchen aus. Dagegen wurde durch Fällen des vom Öl getrennten Filtrates mit Wasser ein weißer Niederschlag erhalten, der, aus Ligroin umkrystallisiert, schöne weiße, fettglänzende Krystallblättchen von Dianisyl-borsäure gab, die bei 107° schmolzen. Denselben Schmelzpunkt zeigten die mit dem Öl auf dem Filter zurückgebliebenen Kryställchen, nachdem sie aus Ligroin umkrystallisiert worden waren. Dianisylborsäure ist leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, in Wasser ist sie schwerer löslich als Monoanisylborsäure.

0,1239 g Subst.: 0,3057 g CO₂, 0,0702 g H₂O.

C ₁₁ H ₁₅ O ₃ B	Ber. C 69,42	H 6,20
	Gef. „ 67,29	„ 6,34

Läßt man die Dianisylborsäure längere Zeit stehen, so macht sich ein starker Geruch nach Anisol geltend, und die Blättchen werden ölig-schmierig. Auf Ton gestrichen und mit wenig Äther rasch ab gespült, zeigten die Krystalle eine Erhöhung des Schmelzpunktes auf 165°. Es liegt die Vermutung nahe, daß ein Teil der Säure in ein Gemisch von Anisylboroxyd und Anisol zerfällt bzw. unter Mitwirkung von Wasser Anisyl-borsäure bildet.

Beim vorsichtigen Erwärmen in einem kleinen Reagenzglas setzen sich tatsächlich feine Öltröpfchen an den kühlen Glaswänden ab. Diese leichte Zersetzlichkeit wurde benutzt, um von der Dianisylborsäure eine Borbestimmung zu machen, wie sie Michaelis¹⁾ beim Borsäurephenylester ausführte. Es

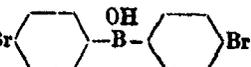
¹⁾ Ann. Chem. 315, 41 (1901).

ist dies möglich, da auch schon die Anisyl-borsäure bei längerem Erwärmen auf 105° Anisol abspaltet.

0,4096 g Dianisylborsäure gaben 0,0598 g B₂O₃.

Dies entspricht 4,59% B.

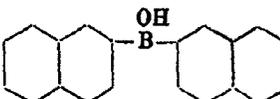
C₁₄H₁₄O₃B Ber. 4,55% B

Di-[p-bromphenyl]-borsäure, 

Eine geringe Menge dieser Substanz wurde durch Auflösen des bei der Herstellung der Mono-p-bromphenyl-borsäure erhaltenen braunen Öles in wenig wäßrigem Methylalkohol und Eindunstenlassen dieser Lösung im Exsiccator gewonnen. Es bildeten sich Drusen winziger farbloser Krystalle, die bei 118° schmolzen.

0,0882 g Subst.: 0,0418 g AgBr.

C₁₃H₉OBr₂B Ber. Br 47,06 Gef. Br 46,57

Di-β-naphthyl-borsäure, 

Eine Substanz, die aller Wahrscheinlichkeit nach mit obiger Säure identisch ist, wurde erhalten, als der Rückstand der ätherischen Lösung, welche in analoger Weise wie bei der Mono-β-naphthyl-borsäure durch Neutralisieren des Reaktionsgemisches von Grignardlösung und Borsäureester entstanden war, der Vakuumdestillation unterworfen wurde. Bei 14 mm und 135–138° ging eine sofort erstarrende Fraktion über, die sich durch Waschen mit Ligroin von etwas beigemengtem Naphthalin befreien ließ und dann undeutlich ausgebildete, bei 172° schmelzende Blättchen darstellt.

Die Analyse stimmte ziemlich gut auf die Di-aryl-borsäure.

0,0813 g Subst.: 0,2506 g CO₂, 0,0428 g H₂O.

C₂₀H₁₄OB Ber. C 85,11 H 5,82
Gef. „ 84,07 „ 5,82

B. Arylquecksilbersalze

Diese Substanzen entstehen in glatter Reaktion, wenn die wäßrigen Lösungen der betreffenden Mono- oder Di-arylbor-

säuren mit gewöhnlichen Quecksilbersalzen versetzt werden. Als solche kamen in vorliegender Arbeit nur Quecksilber-2-chlorid und -acetat zur Verwendung. Als Beleg für die quantitative Umsetzung sei folgendes Analysenergebnis angeführt, durch dasargetan wird, daß Arylborsäuren zweckmäßig auf diesem Wege analytisch bestimmt werden können.

0,4071 g p-Anisylborsäure wurden in heißem Wasser gelöst und mit einer genügenden Menge heißer Quecksilberchloridlösung versetzt. Nachdem längere Zeit stehengelassen worden war, wurde der Niederschlag auf einem gewogenen Filter gesammelt und mit Wasser ausgewaschen. Das bis zum konstanten Gewicht getrocknete Filter wurde gewogen. Zunahme: 0,9189 g. Der Berechnung nach mußten sich 0,9181 g Anisylquecksilberchlorid gebildet haben. Der Unterschied ist also nahezu verschwindend.

Die so erhaltenen Arylquecksilberverbindungen: durchweg weiße, kristallinische, in Wasser sehr schwer lösliche Pulver sind fast stets gleich analysenrein, wenn man sie nach der Fällung mit heißem Wasser ausgewaschen hat. Gegebenenfalls lassen sie sich aus viel heißem Alkohol, in manchen Fällen auch aus Chloroform oder Benzol umkristallisieren.

Die folgende Tabelle gibt eine Übersicht über die von uns auf dem angegebenen Wege dargestellten Organoquecksilberverbindungen nebst den zugehörigen Schmelzpunkten und den Analysenergebnissen.

Formel	Schmp. ° C	Bemerkungen	Analysenergebnisse
p-Br.C ₆ H ₄ -HgCl	235°	—	0,1181 g Subst.: 0,0702 g HgS. C ₆ H ₄ ClBrHg Ber. Hg 51,16 Gef. „ 51,28
p-Br.C ₆ H ₄ -HgO.COCH ₃	188	—	0,0798 g Subst.: 0,0448 g HgS. C ₆ H ₄ O ₂ BrHg Ber. Hg 48,23 Gef. „ 48,40
o-Cl.C ₆ H ₄ .HgCl	133	—	C ₆ H ₄ Cl ₂ Hg Ber. Hg 57,72 Gef. „ 57,29
p-CH ₃ O.C ₆ H ₄ .HgO	—	—	Vgl. die obige Analyse der p-Anisylborsäure
p-CH ₃ O.C ₆ H ₄ .HgO.COCH ₃	176,5	—	—
o-CH ₃ O.C ₆ H ₄ .HgO.COCH ₃	124	—	—
o-CH ₃ O-C ₆ H ₄ .HgCl	178	Blättchen aus Chloroform	—

Formel	Schmp. in °C	Bemerkungen	Analysenergebnisse
m-CH ₃ O-C ₆ H ₄ -HgCl	158	—	0,1202 g Subst.: 0,0820 g HgS. C ₇ H ₇ O ₂ HgCl Ber. Hg 58,47 Gef. " 58,81
m-CH ₃ O-C ₆ H ₄ -HgCl-Hg.OCOCH ₃	120	Nadelchen	0,1641 g Subst.: 0,1046 g HgS. C ₉ H ₁₀ O ₂ Hg Ber. Hg 54,72 Gef. " 54,95
p-H ₃ C-C ₆ H ₄ -HgCl	232	—	—
p-H ₃ C-C ₆ H ₄ -HgO.COCH ₃	147	kleine Schüppchen	0,0895 g Subst.: 0,1007 g CO ₂ , 0,0201 g H ₂ O. — 0,1048 g Subst.: 0,0696 g HgS. C ₉ H ₁₀ O ₂ Hg Ber. C 80,80 H 2,25 Hg 57,22 Gef. " 80,69 " 2,51 " 57,58
o-H ₃ C-C ₆ H ₄ -HgO.COCH ₃	101	stark licht- brechende Blättchen	—
o-H ₃ C-C ₆ H ₄ -HgCl	142	Nadelchen aus Alkohol	—
m-H ₃ C-C ₆ H ₄ -HgCl	159	—	—
m-H ₃ C-C ₆ H ₄ -HgO.COCH ₃	84	—	—
α-C ₁₀ H ₇ .HgO.COCH ₃	154	—	—
β-C ₁₀ H ₇ .HgO.COCH ₃	147	—	—
β-C ₁₀ H ₇ .Hg.Cl	271	Nadelchen aus Benzol	—
p-HOOC.C ₆ H ₄ -HgCl	272	—	—
o-HOOC.C ₆ H ₄ -HgCl	181	—	0,1514 g Subst.: 0,0990 g HgS. C ₇ H ₆ O ₂ ClHg Ber. Hg 56,18 Gef. " 56,36
m-HOO.C ₆ H ₄ -HgCl	258	—	—
m-HOOC.C ₆ H ₄ -Hg.O.COCH ₃ .	über 310°	—	—

Mitteilung aus dem Organisch-chemischen Laboratorium der II. Moskauer
Universität

Über die Oxydation von Sulfiden mittels Benzoylhydroperoxyd

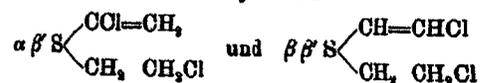
IV. Mitteilung

Von L. N. Lewin und J. Tschulkoff

(Eingegangen am 28. August 1930)

Oxydation von α -Chlorvinyl- β' -chloräthylsulfid und von β -Chlorvinyl- β' -Chloräthylsulfid

In vorhergehender Mitteilung¹⁾ hat einer von uns gezeigt, daß bei der Einwirkung von Benzoylhydroperoxyd auf Vinyl- und Allylsulfid die entsprechenden Sulfoxyde und Sulfone entstehen. Wie geplant, sollte dieses Verhalten des Benzoylhydroperoxyds an andern ungesättigten Thioverbindungen untersucht werden, wobei zu diesem Zwecke die von Lawson und Dawson²⁾ erhaltenen Chlorvinylsulfide



der Oxydation unterworfen wurden. Einen Anhaltspunkt über die in diesem Falle hauptsächlich verlaufende Reaktion lieferte die Untersuchung von Prileschajew³⁾ über die Oxydation von halogenierten Kohlenwasserstoffen der Äthylenreihe von Chlor-1-hepten-1, $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{CH}=\text{CHCl}$ und von Chlor-2-Octen-2, $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{CCl}=\text{CHCH}_2$. Die Oxydation dieser Verbindungen verläuft bedeutend schwieriger als die der entsprechenden ungesättigten Kohlenwasserstoffe, da der negative Sauerstoff von dem ebenfalls negativen Halogen am Eintritt gehindert wird. So ist

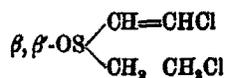
¹⁾ L. N. Lewin, dies. Journ. 127, 77 (1930).

²⁾ Journ. Amer. Chem. Soc. 44, 8119, 8125 (1927).

³⁾ Ber. 59, 194 (1926).

im ersten Fall die Reaktion erst nach 25 Tagen bei einer 40 Prozent., im zweiten Fall nach 16 Tagen bei einer 25 Prozent. Ausbeute beendet.

Die quantitative Untersuchung des Oxydationsverlaufes der Chlorvinylsulfide wie ihrer Oxydationsprodukte liefert im allgemeinen analoge Ergebnisse, wie es bei Vinyl- und Allylsulfid und der entsprechenden Sulfoxyde und Sulfone beobachtet wurde — die Werte für die letzteren sind in Tab. II vorliegender Mitteilung zusammengestellt — was somit die Annahme, daß in diesem Falle Sulfoxyde und Sulfone gebildet werden, bestätigt. Die Reaktion mit konz. Ammoniak oder Salzsäure in der Kälte, oder Ausscheidung von basisch-schwefelsaurem Kupfer aus Kupfervitrollösung blieben aus, was ebenfalls für die Abwesenheit von Alkylenoxyden spricht. Die gefundenen Molekularrefraktionen der Sulfoxyde zeigen eine Erhöhung um durchschnittlich 1,5%, die der Sulfone um 5% gegenüber den theoretischen Werten, die unter Zuhilfenahme der von Strecker und Spitaler¹⁾ bestimmten Inkremente für Schwefel und die Gruppen —OS— und —O₂S— berechnet wurden. Es ist hierbei in Betracht zu ziehen, daß die Inkremente für —OS— und —O₂S— für eine sehr beschränkte Anzahl gesättigter, nicht halogener Verbindungen bestimmt worden sind, und somit strukturelle Eigenschaften, die möglicherweise ungesättigten, chlorierten Thioverbindungen eigen sind, nicht ihre Berücksichtigung gefunden haben. Die erhaltenen Produkte stellen schwach gelb gefärbte Flüssigkeiten dar, die mit Ausnahme des



im Vakuum von einigen Millimetern destillierbar sind. Die Trennung von der Benzoesäure mittels Ammoniak muß ohne dessen Überschuß bei möglichst niedriger Temperatur geschehen, andernfalls die Produkte in stark verunreinigtem Zustand erhalten werden.

Faßt man die Ergebnisse dieser wie früherer Untersuchungen zusammen, so ergibt sich, daß nicht nur aus gesättigten, so-

¹⁾ Ber. 59, 1754 (1926).

wohl substituierten wie nichtsubstituierten Thioverbindungen die Herstellung von Sulfoxyden und Sulfonen möglich ist, sondern daß dies auch der Fall ist, wenn Äthylenbindungen im Molekül vorhanden sind. Berücksichtigt man ferner, daß im Durchschnitt die Oxydation sowohl von Sulfid wie Sulfoxyd ausgehend, nahe zur Sulfonbildung führt, so stellt das Benzoylhydroperoxyd sowohl für Sulfide wie Sulfoxyde ein charakteristisches Reagens dar.

Experimenteller Teil

α -Chlorvinyl- β -chloräthylsulfid und β -Chlorvinyl- β -Chloräthylsulfid

Diese Verbindungen wurden im wesentlichen nach den Angaben von Lawson-Dawson (a. a. O.) aus dem α, β, β -Trichlordiäthylsulfid, vom β, β -Dichlordiäthylsulfoniumchlorid ausgehend, dargestellt. Zu 50 g $\text{S} \begin{matrix} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl} \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl} \end{matrix}$ in 200 ccm CCl_4 wurde unter starkem Rühren tropfenweise eine Lösung von 22,81 g Chlor in 158 ccm CCl_4 zugefügt. (Eine solche Lösung wurde erhalten, indem CCl_4 bei -15° mit Chlorgas gesättigt wurde.) Der Reaktionskolben befindet sich in Eiskochsalzmischung, die Reaktion verläuft bei -10° , -15° . Trotzdem entwich durch das CaCl_2 -Rohr Chlorwasserstoff, ein Zeichen, daß die Zersetzung des Sulfoniumchlorids bereits bei dieser Temperatur vor sich geht. Nach Zugabe der Chlorklösung wurde das Lösungsmittel abgesaugt, das Produkt mit CCl_4 gewaschen, in einen Kolben gebracht, der mit CaCl_2 -Rohr verschlossen wird. Nach kurzer Zeit tritt Zersetzung unter Bildung des $\text{S} \begin{matrix} \text{CHClCH}_2\text{Cl} \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl} \end{matrix}$ ein, das der fraktionierten Vakuumdestillation unterworfen wird. Nach dreimaliger Destillation wurden zwei farblose Fraktionen erhalten. I. Fraktion: Siedepunkt $92^\circ/4$ mm, II. Fraktion: $99^\circ/4$ mm. Da die von uns beobachteten Siedepunkte bedeutend höher liegen als dies bei Lawson-Dawson der Fall ist, wurden die spezifischen Gewichte sowie die Brechungsexponenten bestimmt, die Molekularrefraktionen berechnet und außerdem der Prozentgehalt an

Chlor und Schwefel festgestellt. Die gefundenen Werte kommen denjenigen von Lawson und Dawson ziemlich nahe, so daß die Produkte identisch sein müssen. Daß die beiden Isomeren in genügender Reinheit und Individualität erhalten worden sind, dafür spricht die Tatsache, daß ihre mittels Benzoylhydroperoxyd erhaltenen isomeren Oxydationsprodukte sich in ihren Eigenschaften scharf unterscheiden. In untenstehender Tab. I sind die Werte der beiden Untersuchungen vergleichshalber zusammengestellt.

Tabelle I

Verbindung	Autor	Sdp. °/4 mm	D $\frac{20^\circ}{4^\circ}$	n	Mol.-Refr. (Ber. 31,71)	% Cl ₂ (Ber. 45,16)	% S (Ber. 20,42)
S $\left\langle \begin{array}{l} \text{CCl}=\text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \text{ CH}_2\text{Cl} \end{array} \right.$	Lawson- Dawson	69,5 bis 70,5°	1,8198	$n_{22,6^\circ}$ = 1,550	88,0	45,1, 44,99	20,19, 20,27
S $\left\langle \begin{array}{l} \text{CCl}=\text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \text{ CH}_2\text{Cl} \end{array} \right.$	Lewin- Tschulkoff	92°	1,8129	n_{20° = 1,5502	88,1	—	19,29
S $\left\langle \begin{array}{l} \text{CH}=\text{CHCl} \\ \text{CH}_2 \text{ CH}_2\text{Cl} \end{array} \right.$	Lawson- Dawson	73,5—74,5 und 77—77,7°	1,8280	$n_{22,5^\circ}$ = 1,5483	87,65	46,11, 46,27 43,87, 43,91	20,08, 19,80 20,46, 20,35
S $\left\langle \begin{array}{l} \text{CH}=\text{CHCl} \\ \text{CH}_2 \text{ CH}_2\text{Cl} \end{array} \right.$	Lewin- Tschulkoff	99°	1,8103	n_{20° = 1,5490	88,1	44,22	—

α -Chlorvinyl- β -chloräthylsulfoxyd

18,2 g Sulfid in 100 ccm CHCl_3 gelöst, dazu bei -10° 300 ccm Benzoylhydroperoxydlösung (1,85 g akt. Sauerstoff) zugefügt. Nach Ende der Reaktion wurde auf -17° abgekühlt und durch KOH getrocknetes Ammoniak, das einer Bombe entnommen wurde, durch einen Schlangrohr, das in einer Eis-Kochsalzmischung stand, langsam eingeleitet. Um den Ammoniakstrom regulieren zu können, wurde vor das Schlangrohr eine Waschflasche mit Äther, die sich ebenfalls in der Kühlmischung befand, eingestellt. Das Ende der Ammoniakadsorption konnte an seinem stark auftretenden Geruch festgestellt werden. Durch Einleiten von Ammoniak in eine Kontrollprobe der Lösung vergewissert man sich, ob alle Benzoesäure ausgefällt worden ist. Während des Einleitens beobachtet man die Temperatur der Lösung, die bei vorsichtigem

Arbeiten nicht über -10° steigt. Nach dieser Methode wurde auch in den übrigen Fällen verfahren. Nach Abfiltrieren des Ammoniumbenzoates, das Lösungsmittel im Vakuum verdunstet, hinterbleibt ein schwach gelb gefärbtes Öl mit schwachem, an Sulfid erinnernden Geruch. Ausbeute 18,2 g roh. Beim Stehen des Öles fallen weiße Krystalle aus, die aus heißem CCl_4 krystallisieren. Schmp. 69° , etwa 0,3 g erhalten, weiter nicht untersucht.

Das Sulfoxyd im Vakuum destilliert. Sdp. $104^{\circ}/6$ mm. 79° im Hochvakuum, wobei es vollkommen farblos erhalten wird. Löslich in Alkohol, Äther, Benzol. Gefriert nicht bei -20° .

$$D_{40}^{20} = 1,4068, \quad n_{20}^{\circ} = 1,5511.$$

0,2497 g Subst.: 0,4206 g AgCl. — 0,2108 g Subst.: 0,2844 g BaSO_4 .

0,0756 g Subst. in 19,77 g Benzol: $d = 0,118^{\circ}$

0,1416 g Subst. in 19,32 g Benzol: $d = 2,209^{\circ}$

$\text{C}_8\text{H}_8\text{OCl}_2\text{S}$	Ber. Cl 41,0	S 19,11	Mol.-Gew. 178,08
	Gef. „ 41,6	„ 18,52	„ 169,2, 170,9

α -Chlorvinyl- β' -chloräthylsulfon

13 g Sulfid in 50 ccm CHCl_3 gelöst, dazu 622 ccm Benzoylhydroperoxydlösung (2,64 g akt. Sauerstoff) bei -2° zugefügt. Beim Stehen der Lösung schied sich in geringer Menge ein krystallinischer Körper ab, der abfiltriert wurde. Nach Verschwinden von akt. Sauerstoff wurde die Benzoesäure wie beschrieben, entfernt, das Lösungsmittel im Vakuum verdunstet. Es hinterbleibt ein gelbes Öl von eigentümlichem Geruch. Ausbeute an rohem Produkt 13 g, in Alkohol, Äther schwer löslich. Gefriert bei -20° nicht.

Derselbe Körper, nur in größerer Reinheit, wurde durch Oxydation des destillierten Sulfoxyses erhalten. Zu diesem Zwecke wurden 4,93 g Sulfoxyd in 20 ccm CHCl_3 gelöst, dazu 100 ccm Benzoylhydroperoxydlösung (0,54 g akt. Sauerstoff) bei -4° zugefügt. Ausbeute 3,5 g. Im Vakuum destilliert, Siedepunkt $108-109^{\circ}/2-2,5$ mm unter geringer Zersetzung.

$$D_{40}^{20} = 1,4866, \quad n_{20}^{\circ} = 1,5238.$$

0,1955 g Subst.: 0,1890 g CO_2 , 0,0578 g H_2O . — 0,2808 g Subst.: 0,3414 g AgCl, 0,2890 g BaSO_4 .

0,1810 g, 0,2152 g Subst. in 19,95 g Benzol: $d = 0,171^{\circ}$, $0,294^{\circ}$.

	$C_4H_6O_2Cl_2S$				
Ber.	C 25,53	H 3,17	Cl 37,00	S 13,97	Mol.-Gew. 189,03
Gef.	„ 26,36	„ 3,30	„ 36,62	„ 17,21	„ 192, 183,4

β -Chlorvinyl- β' -Chloräthylsulfoxyd

7,98 g Sulfid in 100 ccm $CHCl_3$ gelöst, dazu bei -10° 343 ccm Benzoylhydroperoxydlösung (0,815 g akt. Sauerstoff) zugefügt. Nach Behandlung mit Ammoniak und Entfernung des Lösungsmittels hinterbleibt ein gelbgefärbtes Öl. Beim Stehen fällt aus der Flüssigkeit eine krystallinische Substanz aus, die abgenutscht wird. Etwa 0,4 g wurden erhalten und aus siedendem Äther krystallisiert. Schmp. $109-111^\circ$, gibt mit β, β' -OS $\begin{matrix} CH_2CH_2Cl \\ | \\ CH_2CH_2Cl \end{matrix}$ keine Schmelzpunktsdepression. Die Substanz wurde analysiert.

0,0993 g Subst.: 0,1657 g $AgCl$.

$C_4H_6OCl_2S$ Ber. Cl 41,00 Gef. 41,18

Somit ist sie mit dem β, β' -Dichlordiäthylsulfoxyd identisch. Ihre Bildung ist dadurch zu erklären, daß bei der Herstellung das Sulfoniumchlorid nicht genügend mit CCl_4 ausgewaschen worden war (und geringe Mengen des β, β' -S $\begin{matrix} CH_2CH_2Cl \\ | \\ CH_2CH_2Cl \end{matrix}$ übriggeblieben waren. In allen anderen Fällen, wo das Sulfoniumchlorid mit CCl_4 gründlich ausgewaschen worden war, konnten die Oxydationsprodukte des β, β' -Dichlordiäthylsulfids nicht beobachtet werden.

Das Öl gefriert bei -14 bis -16° . In Alkohol und Äther löslich. Beim Versuch, es im Vakuum zu destillieren, beobachtet man seine völlige Zersetzung sogar im Vakuum von 4 mm bei ungefähr 80° . Da eine Reinigung der Substanz dadurch unmöglich gemacht worden war, wurde ihr im Vakuum von 8 mm das Lösungsmittel möglichst ganz entfernt, woraufhin die physikalischen Konstanten des Rohproduktes bestimmt und seine Analyse ausgeführt wurde.

$$D_{40}^{20} = 1,3924, \quad n_{20}^{\circ} = 1,5416.$$

0,1465 g Subst.: 0,2359 g $AgCl$, 0,2039 g $BaSO_4$.

$C_4H_6OCl_2S$ Ber. Cl 41,00 S 13,53
Gef. „ 39,84 „ 13,11

β -Chlorvinyl- β' -Chloräthylsulfon

18 g Sulfid in 50 ccm CHCl_3 gelöst, dazu bei -2° 500 ccm Benzoylhydroperoxydlösung (3,08 g akt. Sauerstoff) zugefügt. Beim Stehen fällt aus dem Lösungsmittel eine weiße krystallinische Substanz aus, die abfiltriert und getrocknet wird, wobei ungefähr 0,4 g erhalten werden. Die Krystalle zersetzen sich bei der Schmelzpunktsbestimmung bei etwa 160° . Weitere Untersuchung wurde nicht ausgeführt. Nach völliger Zersetzung des Oxydationsmittels, Behandlung mit Ammoniak und Entfernung des Lösungsmittels, hinterbleibt ein gelbes Öl von eigenartigem Geruch, das in Alkohol, Äther, Benzol löslich ist. Ausbeute roh 14 g. Beim Stehen des Rohproduktes scheidet sich eine weiße, krystallinische Substanz vom Schmp. 109 bis 111° aus, die abgenutzt wird. Da die Vermutung nahe war, daß $\text{OS} \begin{matrix} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl} \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl} \end{matrix}$ vorlag, wurde eine Mischschmelzprobe ausgeführt, die jedoch eine große Depression zeigte. Die Mischprobe schmilzt bei 69° . Qualitative Analyse zeigt geringe Mengen Chlor, bedeutende an Schwefel. Mischprobe dieser Substanz mit $\text{S} \begin{matrix} \text{CH}_2\text{CH}_2 \\ \text{CH}_2\text{CH}_2 \end{matrix} \text{S}$ ruft starke Depression hervor. Schmelzpunktsintervall 78° bis 100° . Diese Verbindung geht bei der Destillation des Sulfons mit diesem über. Krystallisiert im Kühlrohr. Ihre Anwesenheit ruft wohl die etwas erhöhte Oxydierbarkeit des $\text{O}_2\text{S} \begin{matrix} \text{CH}=\text{CHCl} \\ \text{CH}_2 \quad \text{CH}_2\text{Cl} \end{matrix}$ (s. Tab. II) hervor.

Das Sulfon wurde im Vakuum destilliert. Sdp. 125 bis $127^\circ/2$ mm. In Alkohol, Äther löslich.

$$D_{20}^{20} = 1,4384, \quad n_{20} = 1,5306.$$

0,1989 g Subst.: 0,1850 g CO_2 , 0,0528 g H_2O . — 0,2427 g Subst.: 0,3607 g AgCl , 0,2980 g BaSO_4 .

0,2588 g Subst. in 19,77 g Benzol: $d = 0,336^\circ$.



Ber. C	26,58	H	3,17	Cl	37,00	S	16,97	Mol.-Gew.	189,03
Gef. "	26,02	"	3,05	"	36,76	"	16,86	"	192,8.

Frl. Dr. J. N. Dagaewa, die in liebenswürdiger Weise einige Bestimmungen analytischer Art ausgeführt hatte, sei auch an dieser Stelle unser warmer Dank ausgesprochen.

Tabelle II
 Quantitative Untersuchung der Oxydierbarkeit von Sulfoxiden, Sulfoxyden und Sulfonen mittels Benzoylhydroperoxyd

Nr.	Substanz	Abgewogene Menge in g	Zugefügt Benzoylhydroperoxydlösung in cem	Zugefügt Sauerstoff in g	Verbraucht Sauerstoff in g	Dauer der Oxydation	Eingestelltes Verhältnis von Sulfoxid, Sulfoxyd bzw. Sulfon zu Sauerstoff in Mol.
1	$\text{S} \begin{array}{l} \text{CCl}=\text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \end{array} \text{Cl}$	0,0594	10	0,01722	0,007784	2 Stdn.	1 : 0,715
2	$\text{S} \begin{array}{l} \text{CCl}=\text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \end{array} \text{Cl}$	0,0546	10	0,01722	0,007886	2 "	1 : 0,722
3	$\text{S} \begin{array}{l} \text{CCl}=\text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \end{array} \text{Cl}$	0,0546	10	0,01722	0,008922	4 "	1 : 0,808
4	$\text{S} \begin{array}{l} \text{CCl}=\text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \end{array} \text{Cl}$	0,0548	10	0,01722	0,008800	4 "	1 : 0,795
5	$\text{S} \begin{array}{l} \text{CCl}=\text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \end{array} \text{Cl}$	0,0562	10	0,01722	0,008960	20 "	1 : 0,87
6	$\text{S} \begin{array}{l} \text{CCl}=\text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \end{array} \text{Cl}$	0,0549	10	0,01722	0,008840	20 "	1 : 0,879
7	$\text{OS} \begin{array}{l} \text{CCl}=\text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \end{array} \text{Cl}$	0,0885	10	0,02280	0,008723	4 "	1 : 0,469
8	$\text{OS} \begin{array}{l} \text{CCl}=\text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \end{array} \text{Cl}$	0,1242	10	0,02241	0,01281	24 "	1 : 0,548
9	$\text{O}_2\text{S} \begin{array}{l} \text{CCl}=\text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \end{array} \text{Cl}$	0,2111	10	0,02161	0,001896	4 "	1 : 0,05

10	$O_2S \begin{matrix} \diagup CCl=CH_2 \\ \diagdown CH_2 \end{matrix} CH_2 Cl$	0,0685	10	0,02169	0,0008728	15 "	1:0,08
11	$S \begin{matrix} \diagup CH=CHCl \\ \diagdown CH_2 \end{matrix} CH_2 Cl$	0,0546	10	0,01722	0,008396	2 "	1:0,754
12	$S \begin{matrix} \diagup CH=CHCl \\ \diagdown CH_2 \end{matrix} CH_2 Cl$	0,0544	10	0,01722	0,009588	4 "	1:0,86
13	$S \begin{matrix} \diagup CH=CHCl \\ \diagdown CH_2 \end{matrix} CH_2 Cl$	0,0551	10	0,01722	0,010096	20 "	1:0,90
14	$S \begin{matrix} \diagup CH=CHCl \\ \diagdown CH_2 \end{matrix} CH_2 Cl$	0,0567	10	0,01722	0,010816	20 "	1:0,985
15	$OS \begin{matrix} \diagup CH=CHCl \\ \diagdown CH_2 \end{matrix} CH_2 Cl$	0,0152	10	0,02241	0,001480	24 "	1:0,497
16	$O_2S \begin{matrix} \diagup CH=CHCl \\ \diagdown CH_2 \end{matrix} CH_2 Cl$	0,1801	10	0,02260	0,002275	4 "	1:0,0988
17	$O_2S \begin{matrix} \diagup CH=CHCl \\ \diagdown CH_2 \end{matrix} CH_2 Cl$	0,1516	10	0,02241	0,008603	24 "	1:0,14
18	$O_2S \begin{matrix} \diagup CH=CH_2 \\ \diagdown CH=CH_2 \end{matrix}$	0,0861	10	0,02161	0,0008792	4 "	1:0,015
19	$O_2S \begin{matrix} \diagup CH=CH_2 \\ \diagdown CH=CH_2 \end{matrix}$	0,0984	10	0,02169	0,0004172	15 "	1:0,0153
20	$O_2S \begin{matrix} \diagup CH_2 CH=CH_2 \\ \diagdown CH_2 CH=CH_2 \end{matrix}$	0,1215	10	0,02161	0,0004551	4 "	1:0,017
21	$O_2S \begin{matrix} \diagup CH_2 CH=CH_2 \\ \diagdown CH_2 CH=CH_2 \end{matrix}$	0,1918	10	0,02169	0,001099	15 "	1:0,026

Moskau, 10. Juli 1930.

Mitteilungen aus der Chem. Abt. des Deutschen Hygienischen Institutes
zu Prag

Chinolinderivate, XIII

Abbau der 6-Methoxy-chinolin-4-carbonsäure

Von Hanns John

(Eingegangen am 4. September 1930)

Die Eliminierung des im Chininsäureamid vorhandenen Carbonyls nach A. W. Hofmann hat bereits Fr. Hirsch¹⁾ durchgeführt. — Im Hinblick auf zwei später zu veröffentlichende Untersuchungen wurde die obengenannte Säure nach der Methode von Th. Curtius abgebaut. — Über die Darstellung des Ausgangsmaterials wurde an anderer Stelle berichtet.²⁾

Beschreibung der Versuche

(Mitbearbeitet von Emil Andraschko)

6-Methoxy-chinolin-4-carbonsäure-methylester, $\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_2\text{N} \cdot \text{COO} \cdot \text{CH}_3$

20 g nach H. John gewonnene 6-Methoxy-chinolin-4-carbonsäure³⁾ (Schmp. 279°), 32 ccm konz. Schwefelsäure (D. 1,84) und 200 ccm absoluter Methylalkohol werden unter Rückflußkühlung 5 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Dann werden $\frac{2}{3}$ der Flüssigkeit abdestilliert, der Inhalt des Kolbens in 500 ccm Eiswasser gegossen und unter Kühlung mit 10 Prozent Sodalösung schwach alkalisch gemacht. Es fällt ein gelb gefärbter Niederschlag aus, der nach 12 stündigem Stehen im Eisschrank sulfatfrei und neutral gewaschen wird. Nach Trocknen im Vakuum wiegt die Substanz 20 g und

¹⁾ Monatsh. 17, 327 (1896).

²⁾ H. John, Ber. 63, 2657 (1930).

³⁾ A. a. O.

schmilzt bei 81°. Umkrystallisation aus Äther erhöht den Schmelzpunkt auf 84°. Nachfolgende Umkrystallisation aus 100 ccm 70 Prozent. Methylalkohol ergibt lange, weiße, prismatische Krystalle vom gleichen Schmelzpunkt.

0,2194 g Subst.: 12,8 ccm N (22°, 741 mm).

$C_{12}H_{11}O_2N$ Ber. N 6,45 Gef. N 6,58

Der Ester löst sich leicht in Methyl-, Äthyl-, n-Propyl-, i-Propyl-, Amylalkohol, Äther, Chloroform und Benzol, schwer in Petroläther.

Die Lösungen dieses Esters in den erwähnten Alkoholen und die in konz. Schwefelsäure zeigen blaugüne Fluorescenz.

6-Methoxy-chinolin-4-carbonsäure-äthylester,



Diese Substanz wurde von Fr. Hirsch¹⁾ durch Behandlung der Säure mit Alkohol und gasförmigem Chlorwasserstoff gewonnen. Bequemer erscheint die Darstellung dieses Esters durch Erwärmen der Säure mit absolutem Alkohol bei Gegenwart von konz. Schwefelsäure unter den nachstehenden Bedingungen.

250 g 6-Methoxy-chinolin-4-carbonsäure (Schmelzpunkt 279°) werden in einem 3 Liter fassenden Kolben unter Kühlung mit 450 ccm konz. Schwefelsäure (D. 1,84) und dann mit 2000 ccm absolutem Alkohol übergossen und die entstehende Lösung unter Rückflußkühlung 10 Stdn. auf dem Wasserbade erhitzt. Nach dieser Zeit werden $\frac{2}{3}$ der Flüssigkeit abdestilliert, der Inhalt des Kolbens mit 4 Liter kaltem Wasser verdünnt, unter starker Kühlung und lebhaftem Rühren mit 2n/1-Natronlauge fast neutralisiert und mit Soda schwach alkalisch gemacht. Es fällt ein weißer flockiger Niederschlag aus, der nach 48 stündigem Stehen im Eisschrank sulfatfrei und neutral gewaschen wird. Nach Trocknen im Vakuum über Schwefelsäure beträgt das Gewicht dieser bei 67° schmelzenden Substanz 277 g. Umkrystallisation aus 1400 ccm Äther liefert 278 g eines vollkommen weißen Produktes, das bei 69° schmilzt. — Misch-Schmelzpunkts-Bestimmungen mit nach

¹⁾ Monatsh. 17, 327 (1896).

Fr. Hirsch¹⁾ bereitetem und durch Einwirkung von Jodäthyl auf chininsaures Kalium gewonnenem Ester zeigen keine Depression.

0,1184 g Subst.: 6,2 ccm N (15°, 748 mm).

$C_{13}H_{13}O_2N$ Ber. N 6,06 Gef. N 6,8.

Die bisher über diese Verbindung gemachten Angaben seien durch nachfolgendes ergänzt:

Der Äthylester kommt aus Alkohol in langen, nadelförmigen Krystallen, die sich leicht in Äther, Methyl-, n-Propyl-, Amylalkohol, Chloroform, Essigester, Aceton und Benzol, schwer in Petroläther lösen.

6-Methoxy-chinolin-4-carbonsäurehydrazid,



428 g Äthylester (Schmp. 69°) und 100 g 100 prozent. Hydrazin-Hydrat werden unter Rückflußkühlung 40 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Dann wird — nach Entfernung des Kühlers — der Kolben mit der Wasserstrahlpumpe verbunden und so lange evakuiert, bis der Alkohol abdestilliert und der Geruch des Hydrazinhydrats verschwunden ist. Das anfangs ölige, braune Reaktionsprodukt erstarrt hierbei zu einer festen, weißen, krystallinischen Masse. Diese wird unter Zuhilfenahme von ein wenig Tierkohle aus 2000 ccm Wasser umkrystallisiert. Nach 12 stündigem Stehen im Eisschrank wird die Substanz auf einer Nutsche gesammelt und 2 Tage im Vakuum über Schwefelsäure, hierauf bei 100° getrocknet. Die Menge beträgt dann 390 g. Der Schmelzpunkt liegt bei 150°. — Durch Einengen der Mutterlauge auf dem Wasserbade kann noch 1,8 g vom Schmp. 143° gewonnen werden. — Nochmalige Umkrystallisation der 390 g aus 1500 ccm Wasser ergibt 385 g eines rein weißen, bei 151° schmelzenden Produktes, dessen Schmelzpunkt durch nachfolgende Umkrystallisation aus Methylalkohol und Toluol keine Änderung erfährt.

0,0988 g Subst.: 16,7 ccm N (20°, 758 mm).

$C_{11}H_{11}O_2N_2$ Ber. N 19,36 Gef. N 19,20

Das Hydrazid löst sich bei Zimmertemperatur leicht in Äthylalkohol und Essigester, in der Hitze in Methylalkohol,

¹⁾ A. a. O.

i-Propylalkohol, Toluol und Chlorbenzol, sehr schwer in Äther, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Benzol und Petroläther.

Chlorhydrat, Sulfat und Nitrat sind leicht löslich.

Quecksilberchlorid und Platinchlorid erzeugen in der salzsauren Lösung dieses Chinolin-derivates selbst nach langem Stehen keinen Niederschlag, Kaliumchromat nach längerer Zeit sehr große, plattenförmige, Kaliumferrocyanid undeutlich ausgebildete Krystalle. Jod-Jodkalium bewirkt in der schwefelsauren Lösung der Base Abscheidung eines dunkelgefärbten Öles, das nach einigen Stunden zu langen, rotviolettten, meist zu Büscheln vereinigten Nadeln erstarrt. Das Pikrat kommt aus Alkohol in breiten, kurzen, oft in Bündeln angeordneten Nadeln, die nach Umkrystallisation aus Wasser bei 205° schmelzen.

Iso-propyliden-(6-methoxy-chinolin-4-carbonsäure)-hydrazid,



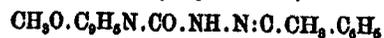
1 g Hydrazid (Schmp. 151°) und 10 ccm wasserfreies Aceton werden unter Rückflußkühlung 5 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt. — Nach 1 stündigem Erhitzen tritt Lösung ein. — 4 Stunden später wird stark abgekühlt, die sich abscheidenden weißen, bei 124° schmelzenden Krystalle abgesaugt und im Vakuum getrocknet. Die Menge beträgt dann 1,1. Umkrystallisation aus 25 ccm Benzol erhöht den Schmelzpunkt auf 134°. Nochmalige Umkrystallisation aus 20 ccm Toluol liefert kleine, plattenförmige Krystalle, die bei 135° schmelzen. — Eine Misch-Schmelzpunkts-Bestimmung mit dem Ausgangsstoff ergibt 106°.

0,1845 g Subst.: 20,2 ccm N (20°, 740 mm).

$\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{N}_2$ Ber. N 16,85 Gef. N 16,62

Das Hydrazid löst sich bei Zimmertemperatur in Wasser, Methyl-, Äthyl-, n-Propyl-, Amylalkohol, Äther und Essigester, in der Hitze in Benzol und Toluol.

Methyl-benzyliden-(6-methoxy-chinolin-4-carbonsäure)-hydrazid,



1 g Hydrazid (Schmp. 151°), 0,6 g Acetophenon und 20 ccm absoluter Alkohol werden unter Rückflußkühlung 5 Stunden auf dem Wasserbade gekocht. Nach 2 stündigem

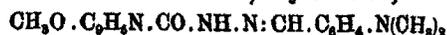
Erwärmen scheiden sich feine, weiße Krystalle aus, die bald darauf einen festen Kuchen bilden, dessen Größe sich bei weiterem Erhitzen nicht mehr ändert und der nach Ablauf der oben angegebenen Zeit durch Hinzufügen von 25 ccm absolutem Alkohol in Lösung gebracht wird. Filtration und starkes Abkühlen dieser Lösung liefert 1,15 g feiner, langer Nadeln vom Schmp. 200°. Umkrystallisation aus 40 ccm Alkohol erhöht denselben auf 201°.

0,1971 g Subst.: 22,8 ccm N (16°, 750 mm).

$C_{10}H_7O_2N_2$ Ber. N 13,02 Gef. N 13,23

Die Substanz löst sich in der Hitze leicht in Essigester, Chloroform, Aceton, Methyl-, n-Propyl-, i-Propyl-, Amylalkohol, Benzol, Toluol, Xylol und Chlorbenzol, fast nicht in Äther und Petroläther.

p-Dimethylamino-benzyliden-(6-methoxy-chinolin-4-carbonsäure)-hydrazid,



2 g Hydrazid (Schmp. 151°), 1,5 g p-Dimethylamino-benzaldehyd und 40 ccm absoluter Alkohol werden unter Rückflußkühlung 6 Stunden auf dem Wasserbade gekocht. Dann werden $\frac{2}{3}$ des Alkohols abdestilliert, die im Kolben vorhandene Lösung mit etwas Tierkohle versetzt und heiß filtriert. Beim Erkalten scheiden sich gelbe, hexagonale Platten aus, die bei 126° schmelzen und deren Gewicht nach Trocknen im Vakuum 2,8 g beträgt. Umkrystallisation aus 20 ccm Alkohol, nachfolgend aus 10 ccm Benzol, erhöht den Schmelzpunkt auf 132°.

0,1377 g Subst.: 19,2 ccm N (15°, 746 mm).

$C_{20}H_{20}O_2N_4$ Ber. N 16,19 Gef. N 15,94

Die Verbindung löst sich bei Zimmertemperatur in Methylalkohol, in der Hitze in Essigester, Chloroform, n-Propyl-, i-Propyl- und Amylalkohol, Benzol, Toluol und Chlorbenzol, fast nicht in Äther und Petroläther.

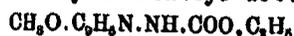
6-Methoxy-chinolin-4-carbonsäureazid,



78 g 6-Methoxy-chinolin-4-carbonsäure-hydrazid (Schmp. 151°) werden in 1500 ccm 2n/1-Salzsäure gelöst

und diese Lösung auf -10° abgekühlt. Dann werden unter lebhaftem Rühren 1500 ccm eisgekühlte 2n/1-Natriumnitritlösung innerhalb einer Stunde zugetropft und hierbei die Temperatur stets unter -7° gehalten. Es scheidet sich ein hellgelber, aus kurzen Nadeln bestehender Niederschlag aus, der auf einer kalt gehaltenen Nutsche gesammelt, mit 3 Liter Eiswasser gewaschen, stark abgepreßt und auf Ton im Vakuum über Schwefelsäure und frisch geschmolzenem Chlorcalcium getrocknet wird. Nach 48 Stunden bildet diese Substanz ein gelbes, leicht zerfallendes Pulver, dessen Gewicht 77 g beträgt, das sich bei 106° zersetzt und eine geringe Löslichkeit in Petroläther zeigt.

6-Methoxy-4-chinolyl-urethan,



190 g vollkommen trockenes Azid und 1000 ccm absoluten Alkohol werden unter Rückflußkühlung $1\frac{1}{2}$ Stunden auf dem Wasserbade gekocht. Dann wird $\frac{1}{2}$ der Flüssigkeit abdestilliert, die Lösung im Kolben mit ein wenig Tierkohle versetzt und heiß filtriert. Nach 12 stündigem Stehen im Kühlschrank werden die ausgeschiedenen, gelb gefärbten Krystalle auf einer Nutsche gesammelt und mit trockenem Äther gewaschen. Die Menge dieser, im Vakuum über Schwefelsäure getrockneten, bei 167° schmelzenden Substanz beträgt 136,5 g. Aus der Mutterlauge können durch weiteres Abdestillieren von Alkohol und starkes Abkühlen noch 7,8 g eines bei 160° schmelzenden Produktes gewonnen werden. Umkrystallisation der 136,5 g aus 400 ccm Alkohol ergibt weiße, lanzettförmige Nadeln, die mit Äther gewaschen und bei 100° getrocknet werden. Gewicht: 134 g. Schmp. 170° . Nochmalige Umkrystallisation aus 500 ccm i-Propylalkohol und nachfolgend aus 400 ccm Alkohol erhöht nicht den Schmelzpunkt.

0,1824 g Subst.: 18,4 ccm N (18° , 760 mm).

$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_2$ Ber. N 11,89 Gef. N 11,5

Das Urethan löst sich in der Hitze leicht in Methyl-, i-Propyl-, Amylalkohol und Essigester, schwer in Aceton und Benzol, fast nicht in Äther, Chloroform, Toluol, Xylol, Chlorbenzol und Petroläther.

6-Methoxy-4-chinolyli-i-cyansäureester,
 $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{N} \cdot \text{N} \cdot \text{CO}$

4,7 g 6-Methoxy-chinolin-4-carbonsäure-azid werden mit 50 ccm trockenem Benzol unter Rückflußkühlung auf dem Wasserbade erwärmt. Bereits nach kurzem Erhitzen tritt lebhaft Gasentwicklung ein, die nach 5 Stunden beendet ist. Die gelbbraune Krystallmasse wird auf einem Filter gesammelt und zunächst im Vakuum über Schwefelsäure und Paraffin getrocknet. Sie wiegt dann 3,9 g. Schmp. 170°. Zwecks Reinigung wird das Produkt erst mit heißem Wasser, hierauf — bis zur Farblosigkeit des Filtrats — mit siedendem Alkohol gewaschen. Nach Trocknen im Vakuum beträgt das Gewicht 3,5 g. Die Substanz schmilzt unter Zersetzung bei 171°.

0,0966 g Subst.: 12 ccm N (18°, 738 mm).

$\text{C}_{11}\text{H}_9\text{O}_2\text{N}_2$ Ber. N 14,02 Gef. N 13,84

Das Isocyanat ist in Methyl-, Äthyl-, i-Propyl-, Amylalkohol, Chloroform, Essigester, Aceton, Benzol, Toluol, Chlorbenzol und Wasser fast unlöslich.

Einwirkung von alkoholischer Kalilauge
 auf den 6-Methoxy-4-chinolyli-i-cyansäure-ester

0,5 g obengenannter Verbindung werden mit 20 ccm 80-prozent. alkoholischer Kalilauge 10 Stunden unter Rückflußkühlung auf dem Wasserbade erwärmt. Dann wird der Inhalt des Kolbens auf dem Wasserbade zur Trockne gebracht und der Rückstand mit 100 ccm heißem Benzol ausgekocht. Nach Abdestillieren des Filtrats resultiert eine gelbgefärbte, nicht krystallisierte Substanz von kaum wägbarer Menge. Das auf dem Filter Verbleibende wird nach Trocknen bei 100° erst mit heißem Wasser, hierauf mit siedendem Alkohol gewaschen und getrocknet. Die Menge des bei 171° unter Zersetzung schmelzenden Produktes beträgt 0,45 g.

Eine Misch-Schmelzpunkts-Bestimmung mit dem Ausgangsstoff läßt keine Depression beobachten. Die Substanz verhält sich betreffs der Löslichkeit dem angewandten Ester gleich. Daß unter den geschilderten Bedingungen keine Verseifung eintritt, wird zudem durch das Ergebnis der Stickstoffbestimmung bestätigt.

0,0912 g Subst.: 11,8 ccm N (18°, 740 mm).

$C_{11}H_8O_2N_2$ Ber. N 14,02 Gef. N 13,85

N,N'-Bis-(6-methoxy-4-chinoly)-harnstoff,
($CH_3O.C_6H_4.N.NH_2$)₂CO

15 g 6-Methoxy-chinolin-4-carbonsäure-azid werden mit 100 ccm Wasser 15 Minuten auf dem Drahtnetz, d. i. bis zur vollkommenen Lösung des Azids, erwärmt, dann der Flüssigkeit ein wenig Tierkohle zugefügt und heiß filtriert. Nach 2 stündigem Stehen im Kühlschrank bildet der Inhalt der Saugflasche eine schwach gelbgefärbte, krystallinische Masse, die aus kleinen, lanzettförmigen Nadeln besteht. Diese werden auf einer Nutsche gesammelt und zunächst im Vakuum über Schwefelsäure, hierauf bei 100° getrocknet. Die Menge beträgt dann 12 g. Der Schmelzpunkt liegt bei 201°. Zweimalige Umkrystallisation aus je 60 ccm Wasser erhöht den Schmelzpunkt auf 205°.

0,0802 g Subst.: 10,7 ccm N (22°, 750 mm).

$C_{21}H_{18}O_2N_4$ Ber. N 14,98 Gef. N 14,8

Der Harnstoff löst sich bei Zimmertemperatur in Wasser zu 2,6%. In Äthyl-, i-Propyl-, Amylalkohol ist die Verbindung sehr leicht löslich, schwer in Chlorbenzol und fast unlöslich in Aceton, Benzol, Toluol, Xylol und Pseudocumol. Die Lösung in i-Propylalkohol zeigt eine starke Fluorescenz.

Das Chlorhydrat bildet farblose, dünne, rechteckige, in der Hitze leicht lösliche Platten. Das Sulfat ist leicht löslich. Das Nitrat erscheint in großen, farblosen, in der Hitze löslichen Prismen.

Quecksilberchlorid erzeugt in der salzsauren Lösung dieser Base einen Niederschlag langer, farbloser Nadeln, Platinchlorid lange, gelbgefärbte, leicht lösliche Krystalle, Kaliumchromat gelbe, monokline, meist fiederförmig angeordnete, Ferrocyankalium nadelförmige, schwer lösliche Krystalle. Jod-Jodkalium bewirkt in der schwefelsauren Lösung dieser Substanz eine Fällung, die aus langen, an den Enden zugespitzten Nadeln besteht. Das Pikrat kommt aus Alkohol in langen, starken Nadeln.

Kalte konz. Schwefelsäure löst den N,N'-Bis-(6-methoxy-4-chinoly)-harnstoff mit carmoisinroter Farbe, welche auf Zusatz von Natriumnitrit sich nicht ändert, durch verdünnte Salpetersäure in Hellrot übergeht.

6-Methoxy-4-amino-chinolin,
 $\text{CH}_3\text{O.C}_6\text{H}_4\text{N.NH}_2$

12 g 6-Methoxy-4-chinoly-urethan (Schmp. 170°) und 100 ccm konz. Salzsäure (D. 1,19) werden in einem mit eingeschlifftem Rückflußkühler versehenen Rundkolben auf dem Drahtnetz 4 Stunden im schwachen Sieden erhalten. Dann wird der gelblich gefärbte Inhalt des Kolbens in eine Schale gegossen und auf dem Wasserbade stark eingeengt, mit Wasser verdünnt und diese Lösung nach Zusatz von ein wenig Tierkohle heiß filtriert. Das braun gefärbte Filtrat wird unter Kühlung mit Eis mit 2 n/1-Kalilauge stark alkalisch gemacht und mit Äther so oft ausgeschüttelt, bis dieser farblos bleibt und eine filtrierte Probe desselben beim Verdunsten keinen Rückstand hinterläßt. Die ätherischen Auszüge werden 48 Stdn. über frisch geglühtem Natriumsulfat getrocknet, nach Filtration der größte Teil des Äthers abdestilliert und die im Kolben verbleibende Lösung in einer Schale bei Zimmertemperatur einige Zeit stehengelassen. Es resultiert eine schwach gelbgefärbte Krystallmasse, die im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet, bei 114° schmilzt. Umkrystallisation aus trockenem Äther unter Zuhilfenahme von ein wenig Tierkohle ergibt 6,2 g einer reinweißen, bei 120° schmelzenden Substanz.

0,0926 g Subst.: 13,5 ccm N (19°, 787 mm).

$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{ON}_2$ Ber. N 16,1 Gef. N 16,15

Die von Fr. Hirsch¹⁾ über dieses Chinolinderivat gemachten Angaben seien durch Nachfolgendes ergänzt.

Das 6-Methoxy-4-amino-chinolin löst sich leicht in Äther, Methyl-, Äthyl-, Amylalkohol, Aceton, Chloroform, in Wasser zu 0,25%, schwer in Benzol, Toluol, Xylol und Chlorbenzol, fast nicht in Tetrachlorkohlenstoff und Petroläther.

Das Chlorhydrat ist leicht löslich und kommt nach längerem Stehen in langen, nadelförmigen Krystallen, welche nach Umkrystallisation aus Alkohol bei 249° schmelzen. Das Sulfat bildet feine, meist federförmig angeordnete, in der Hitze leicht lösliche Krystalle. Das Nitrat krystallisiert in kleinen, oft zu Drusen vereinigten, leicht löslichen Prismen.

¹⁾ Monatsh. 17, 327 (1896).

Quecksilberchlorid erzeugt in der salzsauren Lösung der Base in der Hitze leicht lösliche, feine, oft zu Bündeln vereinigte Nadeln, Kaliumchromat einen Niederschlag, der aus prismatischen, an den Enden abgeschrägten Krystallen besteht, Kaliumferrocyanid kleine, schwer lösliche, würfelförmige Krystalle, Platinchlorid lange, schwer lösliche Prismen. Jod-Jodkalium bildet in der schwefelsauren Lösung der Substanz einen braunen, undeutlich krystallisierten Niederschlag. Das Pikrat kommt aus Alkohol in farblosen, an den Enden zugespitzten Prismen, die nach Umkrystallisation aus 80 Teilen Alkohol bei 192° unter Zersetzung schmelzen.

Die Lösung des 6-Methoxy-4-amino-chinolins in kalter konz. Schwefelsäure ist schwach gelbgefärbt und zeigt eine gelbgrüne Fluorescenz. Auf Zusatz von verdünnter Salpetersäure wird diese Lösung hellbraun. Das gleiche erfolgt durch Natriumnitrit, wobei eine starke grünrote Fluorescenz beobachtet werden kann.

6-Methoxy-4-diacetylamino-chinolin,



1 g Amin und 10 ccm frisch destilliertes Acetylchlorid werden unter Rückflußkühlung 3 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Dann wird die gelbbraun gefärbte Lösung auf dem Wasserbad verdunstet und der Rückstand im Vakuum über Stangenkali getrocknet. Die Menge desselben beträgt 1,2 g. Der Schmelzpunkt liegt bei 239°. Umkrystallisation aus 15 ccm absolutem Alkohol liefert kleine farblose Nadeln, die meist zu sternchenförmigen Drusen vereinigt sind und nach Trocknen bei 100° bei 242° schmelzen. Nochmalige Umkrystallisation aus 12 ccm absolutem Alkohol erhöht nicht den Schmelzpunkt.

0,1224 g Subst.: 11,8 ccm N (22°, 744 mm).

$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_3\text{N}_2$ Ber. N 10,85 Gef. N 10,63

Das Produkt löst sich leicht in Wasser und Methylalkohol, in der Hitze in Essigester, Äthyl-, n-Propyl-, i-Propyl- und Amylalkohol, schwer in Äther, Chloroform, Benzol, Toluol, Xylol, Chlorbenzol und Petroläther.

Das Pikrat kommt aus Alkohol in schönen, oft strahlig angeordneten prismatischen Nadeln.

Über weitere Derivate des 6-Methoxy-4-amino-chinolins wird berichtet werden.

Mitteilungen aus der Chem. Abt. des Deutschen Hygienischen Institutes
zu Prag

Chinolinderivate, XIV

Derivate der Chininsäure und Xanthochinsäure

Von Hanns John

(Eingegangen am 4. September 1930)

Einige Derivate der 6-Methoxy-chinolin-4-carbonsäure wurden bereits von anderer Seite¹⁾ und von H. John²⁾ gelegentlich des Abbaues der Säure nach A. W. Hofmann beschrieben. — Im Nachfolgenden sei zunächst die Darstellung des 6-Methoxy-chinolin-4-carbonsäure- β -chloräthylesters, des 6-Methoxy-4-chinoyl-amino-äthanolis, des N,N'-Bis-(6-methoxy-4-chinoyl)-äthylen-diamins mitgeteilt, welche Verbindungen für weitere Untersuchungen erforderlich waren.

Die 6-Oxy-chinolin-4-carbonsäure wurde von Zd. Skraup³⁾ durch Erhitzen von Chininsäure mit konz. Salzsäure im Einschlußrohr auf 220—230° gewonnen, welche Methode, für die Bereitung größerer Mengen nicht geeignet ist. — Die Ergebnisse von Bestrebungen, ein hierfür brauchbares und kurze Zeit in Anspruch nehmendes Verfahren zu finden, lassen sich dahin zusammenfassen: Bromwasserstoffsäure bis zum spez. Gewicht 1,78 und Jodwasserstoffsäure der Dichte 1,5 sind auf Chininsäure bei 10 stündigem Erhitzen im offenen Gefäß ohne Einfluß. Jodwasserstoffsäure vom spez. Gewicht 1,7 liefert unter diesen Bedingungen bei Anwendung von mindest 5 Teilen derselben fast quantitative Ausbeute. 1 Teil Chininsäure mit 2 Teilen Jodwasserstoffsäure der

¹⁾ Fr. Hirsch, Monatsh. 17, 827, 929 (1896); P. Karrer, Ber. 50, 1504 (1917).

²⁾ Dies. Journ. [2] 128, 180 (1930).

³⁾ Monatsh. 2, 589 (1881).

25 B
932

Dichte 2,0 5 Stunden gekocht, ergibt gleichfalls 96 % Xanthochininsäure.

Das 6-Oxy-chinolin-4-carbonsäure-chlorid und der 6-Oxy-chinolin-4-carbonsäure- β -chloräthylester bilden Ausgangsstoffe.

Die 6-Äthoxy-chinolin-4-carbonsäure wurde von P. Karrer¹⁾ durch Oxydation des (Cuprein-dihydrid)-äthyläthers mit Chromsäure erhalten. Behandlung des 6-Oxy-chinolin-4-carbonsäure-äthylesters mit Jodäthyl bei Gegenwart von Kalilauge und Verseifung des dadurch entstehenden 6-Äthoxy-chinolin-4-carbonsäure-äthylesters läßt die in Frage stehende, für andere Versuche notwendige Säure in einer Ausbeute von im Mittel 82% erlangen.

Beschreibung der Versuche

(Mitbearbeitet von Emil Andraschko)

6-Methoxy-chinolin-4-carbonsäure- β -chloräthylester, $\text{CH}_2\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{N} \cdot \text{COO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{Cl}$

30 g nach P. Karrer²⁾ gewonnenes 6-Methoxy-chinolin-4-carbonsäure-chlorid-Chlorhydrat³⁾ vom Zersetzungspunkt 186° und 80 g β -Chlor-äthylalkohol werden in einem mit Steigrohr versehenen Kolben 8 Stunden — d. i. bis zum Aufhören der Salzsäuregasentwicklung — auf 110—112° erhitzt. Nach dieser Zeit wird die braun gefärbte, dicke Flüssigkeit in etwa 200 ccm gegossen und diese Lösung unter Kühlung mit 2n/1-Sodalösung alkalisch gemacht. Es scheidet sich ein gelber Niederschlag aus, der unter dem Mikroskop kurze feine Nadeln erkennen läßt. Nach 12 stündigem Stehen im Eisschrank wird das Produkt auf einem Filter gesammelt, mit kaltem Wasser chlorfrei und neutral gewaschen und auf Ton im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Die dann bei 70° schmelzende Substanz wiegt 25 g. Umkrystallisation aus 200 ccm 70prozent. Methylalkohols unter Zuhilfenahme von ein wenig Tierkohle erhöht den Schmelzpunkt auf 71°.

¹⁾ Ber. 50, 1506 (1917).

²⁾ A. a. O.

³⁾ Darstellung der Säure nach H. John, Ber. 63, 2657 (1930).

Nachfolgende Umkrystallisation aus Äther ergibt 22 g rein weißer Nadeln, die bei 71° schmelzen.

0,1144 g Subst.: 5,6 ccm N (21°, 740 mm). — 0,2577 g Subst.: 0,1885 g AgCl.

$C_{13}H_{13}O_2NCl$	Ber. N 5,28	Cl 18,96
	Gef. „ 5,89	„ 18,29

Der Ester verhält sich in bezug auf die Löslichkeit in organischen Mitteln dem 6-Methoxy-chinolin-4-carbonsäure-ester¹⁾ vollkommen gleich. Die Lösungen des β -Chloräthyl-esters in den gebräuchlichen Alkoholen zeigen keine Fluorescenz.

6-Methoxy-4-chinoyl-amino-äthanol,



15 g 6-Methoxy-chinolin-4-carbonsäure-chlorid-Chlorhydrat und 15 g Aminoäthanol (Sdp. 170°) werden wie früher 12 Stunden auf 110—112° erhitzt. Dann wird die zähe, braune Masse in wenig Wasser gelöst, die Lösung filtriert und auf dem Wasserbad stark eingeengt. Beim Erkalten scheiden sich schöne, weiße Krystalldrusen aus, die abgesaugt und auf Ton im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet werden. Die Menge beträgt 7 g. Der Schmelzpunkt liegt bei 130°. Aus der alkalischen Mutterlauge werden durch Ansäuern derselben mit Essigsäure und längerem Stehen in der Kälte 3 g 6-Methoxy-chinolin-4-carbonsäure vom Schmp. 278° zurückgewonnen. Umkrystallisation der 7 g aus 700 ccm Chlorbenzol unter Zuhilfenahme von etwas Tierkohle liefert weiße Nadeln, die nach Trocknen bei 100° bei 143° klar schmelzen.

0,0924 g Subst.: 9,6 ccm N (18°, 742 mm).

$C_{13}H_{14}O_2N_2$	Ber. N 11,39	Gef. N 11,6
----------------------	--------------	-------------

Das Äthanol löst sich in Wasser, Methyl-, Äthyl-, i-Propyl-, Amylalkohol, Essigester und Aceton, in der Hitze in Chloroform und Chlorbenzol, schwer in Äther, Benzol, Toluol und Petroläther.

Chlorhydrat, Sulfat und Nitrat sind sehr leicht löslich.

¹⁾ Fr. Hirsch, Monatsb. 17, 827 (1896); H. John, dies. Journ. [2], 128, 180 (1930).

Quecksilberchlorid erzeugt in der salzsauren Lösung der Base nach längerem Stehen einen Niederschlag kleiner, nadelförmiger Krystalle, Kaliumchromat, Kaliumferrocyanid und Platinchlorid bewirken keine Fällungen. Jod-Jodkalium bildet in der schwefelsauren Lösung dieses Chinolinderivates eine Abscheidung schöner prismatischer Nadeln. Das Pikrat kommt aus Alkohol in langen, feinen, in der Hitze leicht löslichen Nadeln.

N,N'-Bis-(6-methoxy-4-chinoyl)-äthylen-diamin,
($\text{CH}_3\text{O.C}_6\text{H}_3\text{N.CO.NH.CH}_2$)₂

2 g 6-Methoxy-chinolin-4-carbonsäure-chloridchlorhydrat und 2,5 g frisch destilliertes Äthylen-diamin werden unter Rückflußkühlung 8 Stunden auf 110–112° erhitzt. Dann wird das braune, halbfeste Reaktionsprodukt mit wenig n/10-Kalilauge aus dem Kolben gespült, die Flüssigkeit 24 Stunden im Eisschrank stengelassen, die auskristallisierte, weiße Substanz auf einem Filter gesammelt, mit Wasser chlorfrei und neutral gewaschen und zunächst im Vakuum über Schwefelsäure später bei 100° getrocknet. Gewicht: 1,7 g. Schmp. 268°. Umkrystallisation aus 250 ccm Chlorbenzol und Waschen mit Äther erhöht denselben auf 269°.

0,0924 g Subst.: 10,9 ccm N (22°, 742 mm).

$\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{N}_2$ Ber. N 13,03 Gef. N 12,91

Das Diamin löst sich leicht in Äthyl-, i-Propyl-, Amylalkohol und Essigester, in der Hitze in Methylalkohol und Chlorbenzol, fast nicht in Äther, Chloroform und Wasser.

Das Chlorhydrat dieses Chinolinderivates krystallisiert in langen, in Wasser leicht löslichen Nadeln. Bei längerem Stehen einer solchen Lösung zerfällt das Salz unter Abscheidung der freien Base. Das Sulfat kommt in langen, an den Enden zugespitzten, nadelförmigen, wasserlöslichen Krystallen, das Nitrat in schön ausgebildeten Prismen.

Quecksilberchlorid und Kaliumchromat erzeugen in der salzsauren Lösung dieser Verbindung selbst nach längerem Stehen keine Fällungen, Kaliumferrocyanid kleine, schwer lösliche, prismatische, Platinchlorid feine, nadelförmige Krystalle. Jod-Jodkalium bildet in der schwefelsauren Lösung der Substanz eine Abscheidung feiner, oft zu dichten Büscheln vereinigter Nadeln. Das Pikrat krystallisiert aus Alkohol in feinen, meist zu sternchenförmigen Drusen angeordneten Nadeln.

6-Oxy-chinolin-4-carbonsäure,
OH.C₈H₅N.COOH

100 g nach H. John¹⁾ gewonnene, bei 110° getrocknete 6-Methoxy-chinolin-4-carbonsäure (Schmp. 279°) und 200 g Jodwasserstoffsäure (D. 2,00) werden in einem mit eingeschliffenem Rückflußkühler versehenen Rundkolben 5 Stdn. auf dem Drahtnetz in schwachem Sieden erhalten. Dann wird die dunkelrote, dickflüssige Lösung auf dem Wasserbade stark eingengt, mit Wasser verdünnt, mit 10prozent. Sodalösung alkalisch gemacht, nach Zusatz von ein wenig Tierkohle filtriert und das hellbraun gefärbte Filtrat unter Kühlung mit konz. Essigsäure schwach angeäuert. Es fällt ein schwachgelber Niederschlag aus, der aus feinen, meist zu Drusen vereinigten Nadeln besteht. Nach 12 stündigem Verweilen im Eisschrank wird dieses Produkt mit warmem Wasser halogenfrei und neutral gewaschen und erst im Vakuum über Schwefelsäure, hierauf bei 110° gewichtskonstant getrocknet. Die Menge der bei 320° unter Zersetzung schmelzenden Substanz beträgt 91 g. Diese werden in etwas mehr als der berechneten Menge 10prozent. Sodalösung gelöst, die Lösung filtriert und in der Kälte mit konz. Essigsäure neutralisiert. Die nach 12 stündigem Stehen im Kühlschränk gut gewaschenen, fast weißen Krystalle wiegen 86 g und schmelzen unter Zersetzung bei 320°.

0,2102 g Subst.: 14,2 ccm N (18°, 734 mm).

C₁₀H₇O₃N Ber. N 7,41 Gef. N 7,52

0,2252 g Subst.: 12 ccm n/10-NaOH. Ber. 11,91 ccm.

Die über diese Säure bisher gemachten Angaben²⁾ seien durch Nachfolgendes ergänzt: sie ist in den gebräuchlichen, organischen Lösungsmitteln sehr schwer, in verdünnter Salzsäure, Schwefelsäure und Salpetersäure in der Hitze löslich.

Das Li- und Mg-Salz sind sehr leicht löslich. Das Be-Salz kristallisiert in starken, meist zu Drusen angeordneten, in der Hitze löslichen Nadeln, das Al-Salz in kleinen rhombischen, schwer löslichen Krystallen, das Ca-Salz in kleinen, schwer löslichen, an den Enden abgesehrägten Platten, V- und Cr-Salz bilden undeutlich krystallinische Niederschläge, das Mn- und Fe-Salz erscheint amorph, das Co-Salz

¹⁾ Ber. 63, 2657 (1980).

²⁾ Zd. Skraup, Monatsh. 2, 571 (1981).

stellt eine schwer lösliche amorphe Fällung dar, das Ni-Salz kommt in kleinen, nadelförmigen, oft zu Drusen vereinigten Krystallen, das Cu-Salz in großen, prismatischen Platten, das Zn-Salz in schwer löslichen, prismatischen, das Sr-Salz in schwer löslichen, undeutlich ausgebildeten Krystallen, das Zr-Salz krystallisiert in schwer löslichen, meist in Drusen angeordneten Prismen, das Rh-Salz in nadelförmigen, schwer löslichen Krystallen, das Ag-Salz kommt in Form eines schwer löslichen, undeutlich krystallinischen Niederschlages, das Ba-Salz als schwer lösliche würfelförmige Krystalle, das Pt-Salz in großen, an den Enden zugespitzten, in der Hitze löslichen Prismen, das Au-Salz bildet eine Gallerte, das Pb-Salz schwer lösliche Nadeln, das Bi-Salz in der Hitze lösliche, oft fiederförmig angeordnete, prismatische Krystalle, das UO_2 -Salz gelbe, meist in kleinen Drusen vereinigte, schwer lösliche Krystalle.

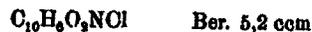
Die Lösung der 6-Oxy-chinolin-4-carbonsäure in Wasser färbt sich auf Zusatz von einem Tropfen Eisenchlorid blutrot.

6-Oxy-chinolin-4-carbonsäure-chlorid,



50 g 6-Oxy-chinolin-4-carbonsäure (Schmp. 320°) und 250 ccm Thionylchlorid werden in einem mit eingeschliffenem Rückflußkühler versehenen Kolben 2 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Dann wird die gesamte Flüssigkeit abdestilliert, der Kolben mit der Wasserstrahlpumpe so lange evakuiert, bis der Geruch nach Thionylchlorid verschwunden ist, der orangegefärbte Krystallkuchen feinst gepulvert, in der Reibschale mit viel trockenem, alkoholfreiem Äther und Benzol gewaschen, trocken gesaugt und im Vakuum über festem Kali getrocknet. Die auf diese Weise erlangte Substanz wiegt 56 g und schmilzt unter Zersetzung bei 158°.

0,1074 g Subst.: 5,1 ccm n/10-AgNO₃.



Das Säurechlorid ist fast unlöslich in Äther, Benzol, Xylol, Chlorbenzol und Petroläther.

6-Oxy-chinolin-4-carbonsäure-amid,



1,5 g Säurechlorid (Schmp. 158°) werden in einer kaltgehaltenen Reibschale mit 20 ccm konz., auf -8° abgekühltem Ammoniak rasch verrieben, die entstehende grüne, klebrige

Masse sofort mit Eiswasser gewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Aus dem alkalischen Filtrat werden durch Ansäuern desselben mit Essigsäure 0,4 g bei 320° unter Zersetzung schmelzende 6-Oxy-chinolin-4-carbonsäure zurückgewonnen. Portionsweises Auskochen des Reaktionsproduktes mit etwa 80 ccm absolutem Alkohol und geringes Einengen des Filtrats liefert gelbe, undeutlich ausgebildete Krystalle, die nach Trocknen bei 100° 1,1 g wiegen und unter vorangehender Braunfärbung bei 262—264° unscharf schmelzen. Umkrystallisation aus 10 ccm Methylalkohol ergibt weiße lanzettförmige Krystalle, deren Schmelzpunkt nach vorangehender Braunfärbung scharf bei 264° liegt.

0,1005 g Subst.: 13,2 ccm N (21°, 749 mm).

$C_{10}H_8O_2N_2$ Ber. N 14,9 Gef. N 14,65

Das Amid ist leicht löslich in Methyl-, Äthyl-, n-Propyl- und Amylalkohol, schwer in Äther, Chloroform und Xylol.

Chlorhydrat, Sulfat und Nitrat sind sehr leicht löslich.

Quecksilberchlorid und Kaliumchromat erzeugen in der salzsauren Lösung dieser Base undeutlich ausgeprägte, leicht lösliche Niederschläge, Kaliumferrocyanid eine schwer lösliche Fällung. Jod-Jodkalium bewirkt in der schwefelsauren Lösung dieses Chinolinderivats Abscheidung eines Öles, das auch nach längerem Stehen nicht erstarrt. Das Pikrat kommt aus Alkohol in prismatischen Krystallen.

6-Oxy-chinolyldiäthylamid,

$OH.C_6H_4.N.CO.N:(C_2H_5)_2$

2 g Säure-chlorid (Schmp. 158°) werden, in 20 ccm trockenem Benzol aufgeschlämmt, mit 0,9 g wasserfreiem Diäthylamin unter Rückflußkühlung 6 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Dann wird der größte Teil der Flüssigkeit abdestilliert, der Rest im Kolben zur Trockne gebracht, der grüne, krystallinische Rückstand mit etwa 50 ccm Wasser versetzt und dieses verdampft. Das nun erlangte Produkt wird mit 20 ccm n/10-Sodalösung verrieben, auf einem Filter gesammelt, chlorfrei und neutral gewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Aus dem alkalischen Filtrat werden durch Ansäuern mit Essigsäure 0,1 g 6-Oxy-chinolin-4-carbonsäure zurückgewonnen. Lösen der Substanz in Äther, Filtration dieser Lösung nach Zugabe von ein wenig Tierkohle und Ab-

destillieren des größten Teiles des Äthers liefert 1,2 g gelber, stark glänzender, prismatischer Krystalle vom Schmp. 110°. Umkrystallisation aus 10 ccm Methylalkohol ergibt weiße, bei 119° schmelzende Krystalle. Nachfolgende Umkrystallisation aus 10 ccm 70 prozent. Äthylalkohol ergibt kleine, meist zu Drusen vereinigte Nadeln vom gleichen Schmelzpunkt.

0,2111 g Subst.: 21,8 ccm N (18°, 738 mm).

$C_{14}H_{16}O_2N_2$ Ber. N 11,48 Gef. N 11,51

Das Diäthyl-amid löst sich bei Zimmertemperatur in Äthyl-, n-Propyl-, Amylalkohol, Äther, Chloroform, Benzol, Toluol, etwas schwerer in Methylalkohol, sehr schwer in Petroläther und Wasser.

Das Chlorhydrat und Sulfat sind leicht löslich, das Nitrat bildet würfelförmige, leicht lösliche Krystalle.

Quecksilberchlorid fällt aus der salzsauren Lösung dieser Base kleine, oft zu Drusen vereinigte Nadeln, die sich in der Hitze lösen, Kaliumchromat fiederförmig angeordnete, leicht lösliche Krystalle, Kaliumferrocyanid einen schwer löslichen, undeutlich ausgeprägten Niederschlag. Jod-Jodkalium bewirkt in der schwefelsauren Lösung der Substanz eine braune, amorphe Abscheidung. Das Pikrat kommt nach längerem Stehen aus Alkohol in prismatischen Nadeln.

6-Oxy-chinolin-4-carbonsäure- β -chloräthylester,



30 g Säurechlorid (Schmp. 158°) und 30 g β -Chloräthylalkohol werden am Steigrohr 8 Stunden — d. i. bis zum Aufhören der Chlorwasserstoffentwicklung — auf 110—112° erhitzt. Dann wird die braune, dicke Flüssigkeit in 50 ccm Eiswasser gegossen und unter Kühlung mit 2 n/1-Sodalösung alkalisch gemacht. Nach 12 stündigem Stehen im Eisschrank wird der gelbe Niederschlag chlorfrei und neutral gewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Menge: 26 g. Schmp.: 140°. Aus dem alkalischen Filtrat werden durch Ansäuern desselben mit Essigsäure 2 g 6-Oxy-chinolin-4-carbonsäure zurückgewonnen. Umkrystallisation aus 200 ccm 70 proz. Alkohol unter Zuhilfenahme von ein wenig Tierkohle erhöht den Schmp. auf 150°. Nachfolgende Umkrystallisation aus 1000 ccm Chlorbenzol liefert weiße, oft zu sternchenförmigen Drusen vereinigte, gleichfalls bei 150° schmelzende Krystalle.

0,2584 g Subst.: 12,6 ccm N (18°, 736 mm). — 0,2223 g Subst.:
0,1288 g AgCl.

$C_{12}H_{10}O_2NCl$	Ber. N 5,57	Cl 14,1
	Gef. „ 5,52	„ 14,8

Der β -Chlor-äthylester löst sich leicht in Methyl-, Äthyl-, n-Propyl-, Amylalkohol, Essigester und Äther, in der Hitze in Chlorbenzol, schwerer in Benzol, Toluol und Xylol.

6-Äthoxy-chinolin-4-carbonsäure,



5 g des später beschriebenen 6-Oxy-chinolin-4-carbonsäure-äthylesters (Schmp. 185,5°), 1,3 g Kaliumhydroxyd, 50 ccm absoluter Alkohol und 4 g Jodäthyl werden unter Rückflußkühlung 20 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Dann wird $\frac{2}{3}$ der Flüssigkeit abdestilliert, der Inhalt des Kolbens in 100 ccm Eiswasser gegossen, Soda zugefügt, viermal mit je 50 ccm Äther — d. i. bis zur Farblosigkeit desselben — ausgeschüttelt, die ätherischen, violettgefärbten Auszüge 24 Stunden über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und der Äther abdestilliert.

Der rotgefärbte, ölige Rückstand wird mit 30 ccm 90 proz. alkoholischer Kalilauge unter Rückflußkühlung 8 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt, hierauf ein Teil des Alkohols abdestilliert, die Lösung mit 50 ccm Wasser verdünnt, aufgekocht und heiß filtriert. Das gelbe Filtrat wird auf $\frac{1}{2}$ eingeeengt und unter Kühlung mit konz. Essigsäure schwach angesäuert. Nach 24 stündigem Stehen im Eisschrank wird der aus kleinen Nadeln bestehende Niederschlag neutral gewaschen und erst im Vakuum über Schwefelsäure, später bei 100° gewichtskonstant getrocknet. Die Menge beträgt dann 4,1 g. Die Substanz schmilzt scharf bei 277°. Lösen in n/1-Sodalösung, Zugabe von ein wenig Tierkohle, Filtration und Ansäuern des Filtrats mit Essigsäure ergibt ein bei 278° schmelzendes Produkt. Umkrystallisation der so erhaltenen 3,9 g aus 450 ccm n-Propylalkohol liefert schwach gelbgefärbte Nadeln vom Schmp. 278°. Eine Misch-Schmelzpunkts-Bestimmung mit 6-Oxy-chinolin-4-carbonsäure ergibt 255—260°.

0,8015 g Subst.: 17,8 ccm N (21°, 737 mm).

$C_{11}H_{11}O_2N$ Ber. N 6,45 Gef. N 6,47

0,2001 g Subst.: 9,8 ccm n/10-KOH. Ber. 9,25 ccm.

Die Säure löst sich leicht in Eisessig, in der Hitze in n-Propylalkohol, schwerer in Methyl- und Äthylalkohol, fast nicht in Äther, Benzol, Xylol und Chlorbenzol.

Die in Frage stehende Säure ist in verdünnter Salzsäure, Schwefelsäure und Salpetersäure bei Zimmertemperatur löslich, schwer in Essigsäure.

Li-, Mg-, Mn-, Co-, Rb-, Sr-Salz sind in Wasser sehr leicht löslich, das Be-Salz krystallisiert in langen, meist zu Büscheln vereinigten, in der Hitze löslichen, das Al-Salz in kleinen, in Drusen angeordneten Nadeln, das Ca-Salz in schwer löslichen, langen, feinen Krystallen, das V-Salz bildet einen undeutlichen krystallinischen Niederschlag, der sich in der Hitze leicht löst, das Cr-Salz kleine prismatische, sehr leicht lösliche, das Fe-Salz große prismatische, schwer lösliche Krystalle. Das Ni-Salz besteht in einer, in der Hitze etwas löslichen, gallertigen Fällung. Das Cu-Salz stellt blaue, oft zu Drusen vereinigte, schwer lösliche Prismen dar, das Zn-Salz einen undeutlich krystallisierten, schwer löslichen Niederschlag, das Zr-Salz schwer lösliche, oft in Büscheln vereinigte Nadeln. Die undeutlich ausgebildeten Krystalle des Ag- und Cd-Salzes sind sehr schwer löslich. Das Ba-Salz ist amorph und in der Hitze löslich, das Ce-Salz eine schwer lösliche, gallertige Fällung, das Pt-Salz erscheint in Form schwer löslicher, strahlig angeordneter haarförmiger Nadeln, das Au-, Hg- und Pb-Salz sind undeutlich krystallisierte Niederschläge, das Bi-Salz kommt in, in der Hitze etwas löslichen, prismatischen Krystallen, das UO₂-Salz in schwach gelbgefärbten, meist zu kugligen Drusen vereinigten, schwer löslichen Nadeln.

6-Äthoxy-chinolin-4-carbonsäure-methylester,



1 g 6-Äthoxy-chinolin-4-carbonsäure (Schmp. 278°), 1,6 ccm konz. Schwefelsäure (D. 1,84) und 20 ccm absoluter Methylalkohol werden unter Rückflußkühlung 8 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dieser Zeit werden 12 ccm Alkohol abdestilliert, der Inhalt des Kolbens in 40 ccm Eiswasser gegossen und unter Kühlung mit 10 prozent. Soda-lösung alkalisch gemacht. Es fällt ein gelbgefärbter, aus zu Drusen vereinigten Nadeln bestehender Niederschlag aus, der nach 12 stündigem Verweilen im Kühlschränk sulfatfrei und neutral gewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure ge-

trocknet wird. Die Menge beträgt dann 1,2 g. Der Schmelzpunkt liegt bei 54°. Umkrystallisation aus etwa 60 ccm Äther unter Zuhilfenahme von ein wenig Tierkohle erhöht den Schmelzpunkt auf 58°. Nachfolgende Umkrystallisation aus 20 ccm 70 prozent. Alkohol liefert gelbe Krystalle, die gleichfalls bei 58° schmelzen.

0,3182 g Subst.: 17,2 ccm N (20°, 740 mm).

$C_{13}H_{13}O_2N$ Ber. N 6,06 Gef. N 6,09

Der Methylester löst sich leicht in Methyl-, Äthyl-, n-Propyl-, Amylalkohol, Äther, Chloroform, Benzol und Xylol, fast nicht in Petroläther.

Mitteilungen aus der Chem. Abt. des Deutschen Hygienischen Institutes
zu Prag

258 983 **Chinolinderivate, XV**
6-Oxy-4-amino-chinolin

Von **Hanns John**

(Eingegangen am 4. September 1930)

Die oben genannte Verbindung wurde als Ausgangsstoff benötigt. Mit Rücksicht auf die vor kurzem beschriebene Darstellung des 6-Methoxy-4-amino-chinolins¹⁾ erfolgte die Bereitung des 6-Oxy-4-amino-chinolins zunächst analog. — Die Verätherung des Hydroxyls einzelner bei diesem Abbau erlangter Produkte mit geeignet erscheinenden Resten ist in Arbeit.

Beschreibung der Versuche

(Mitarbeitet von **Emil Andraschko**)

6-Oxy-chinolin-4-carbonsäure-methylester,
OH.C₆H₃N.CO.O.CH₃

40 g nach H. John²⁾ gewonnene 6-Oxy-chinolin-4-carbonsäure (Schmp. 320°) werden mit 64 ccm konz. Schwefelsäure (D. 1,84) übergossen, nach erfolgter Lösung 400 ccm absoluter Methylalkohol zugegeben und die dunkelbraun gefärbte Flüssigkeit unter Rückflußkühlung 6 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt. Dann wird die Hälfte des Alkohols abdestilliert, der Inhalt des Kolbens in 500 ccm Eiswasser gebracht und unter starker Kühlung mit konz. Sodalösung alkalisiert. Nach 12 stündigem Stehen im Eisschrank wird der schwach gelb gefärbte Niederschlag sulfatfrei und neutral gewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Die

¹⁾ H. John, dies. Journ. [2] 128, 188 (1930).

²⁾ Dies. Journ. [2] 128, 194 (1930).

Menge beträgt 40 g. Der Schmelzpunkt liegt bei 210°. Umkrystallisation aus 200 ccm Methylalkohol liefert weiße, lange Nadeln, die bei 212° schmelzen. Nochmalige Umkrystallisation aus 200 ccm Alkohol erhöht nicht den Schmelzpunkt.

0,1022 g Subst.: 6,5 ccm N (21°, 748 mm).

$C_{11}H_9O_3N$ Ber. N 6,9 Gef. N 7,08

Der Methylester löst sich bei Zimmertemperatur in Chloroform und Essigester, in der Hitze in Methyl-, n-Propyl-, i-Propyl- und Amylalkohol, schwerer in Äther, Benzol, Toluol, Xylol und Chlorbenzol, fast nicht in Petroläther.

6-Oxy-chinolin-4-carbonsäure-äthylester,

$OH.C_6H_4.N.CO.O.C_2H_5$

40 g 6-Oxy-chinolin-4-carbonsäure werden in 67,2 ccm konz. Schwefelsäure (D. 1,84) gelöst, dieser Lösung 400 ccm absoluter Alkohol zugefügt und die braungefärbte Flüssigkeit unter Rückflußkühlung 5 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Dann werden $\frac{2}{3}$ des Alkohols abdestilliert, in 300 ccm Eiswasser gegossen und unter Kühlung mit fester Soda alkalisiert. Nach 12 stündigem Stehen im Eisschrank wird der Niederschlag sulfatfrei und neutral gewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Er wiegt dann 34,8 g und schmilzt bei 182°. Durch Einengen der alkalischen Mutterlauge auf die Hälfte, Filtration und Ansäuern mit Essigsäure werden 6 g 6-Oxy-chinolin-4-carbonsäure zurückgewonnen. Umkrystallisation der 34,8 g aus 700 ccm Alkohol ergibt lange, gelbe Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 185,5° liegt. Nochmalige Umkrystallisation aus Alkohol und nachfolgend aus 350 ccm n-Propylalkohol führt keine Erhöhung des Schmelzpunktes herbei.

0,0958 g Subst.: 5,6 ccm N (20°, 746 mm).

$C_{13}H_{11}O_3N$ Ber. N 6,45 Gef. N 6,52

Der Äthylester löst sich leicht in Methyl-, n-Propyl-, i-Propyl-, Amylalkohol, Äther, Essigester und Aceton, schwerer in Benzol, Toluol, Xylol und Chloroform, fast nicht in Petroläther.

Die Lösungen dieses Esters in den genannten Alkoholen sind gelb gefärbt, die in den Kohlenwasserstoffen farblos. Die ätherische Lösung zeigt eine schwach bläuliche Fluorescenz.

6-Oxy-chinolin-4-carbonsäure-n-propylester,
 $\text{OH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{N}\cdot\text{COO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_3$

1,5 g 6-Oxy-chinolin-4-carbonsäure-chlorid¹⁾ vom Zersetzungsp. 158° und 20 ccm absoluter n-Propylalkohol werden auf dem Wasserbade bis zur Lösung des Chlorids erwärmt, 10 ccm Alkohol abdestilliert, der Inhalt des Kolbens filtriert, das Filtrat in 20 ccm Eiswasser gegossen und unter Kühlung mit konz. Sodalösung schwach alkalisch gemacht. Die entstehende weiße, flockige Fällung wird nach 12 Stunden chlorfrei und neutral gewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Aus der filtrierten, alkalischen Mutterlauge werden durch Ansäuern mit Essigsäure 0,1 g 6-Oxy-chinolin-4-carbonsäure zurückgewonnen. Die schwach gelb gefärbte Substanz wiegt 1,4 g und schmilzt bei 128°. Umkrystallisation aus 30 ccm trockenem Benzol erhöht den Schmelzpunkt auf 130°, der durch nachfolgende Umkrystallisation des Produktes aus 50 ccm Äther keine Änderung erfährt.

0,3017 g Subst.: 16,1 ccm N (18°, 742 mm).

$\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{N}$ Ber. N 6,06 Gef. N 5,96

Der n-Propylester löst sich bei Zimmertemperatur leicht in Methyl-, Äthyl-, i-Propyl-, Amylalkohol, Äther und Xylol, in der Hitze in Benzol und Toluol.

6-Oxy-chinolin-4-carbonsäure-i-propylester,
 $\text{OH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{N}\cdot\text{COO}\cdot\text{CH}\cdot(\text{CH}_3)_2$

1,5 g Säurechlorid (Zersetzungsp. 158°) und 20 ccm absoluter i-Propylalkohol werden wie vorstehend beschrieben erhitzt und der Versuch in gleicher Weise aufgearbeitet. Die bei 155° schmelzende Substanz wiegt nach Trocknen im Vakuum über Schwefelsäure 1,2 g. Aus der filtrierten alkalischen Mutterlauge werden durch Ansäuern mit Essigsäure 0,2 g 6-Oxy-chinolin-4-carbonsäure zurückgehalten. Umkrystallisation

¹⁾ H. John, dies. Journ. [2] 128, 195 (1930).

aus 10 ccm 70prozent. Alkohol liefert schwach gelb gefärbte Nadeln vom Schmp. 157°. Nachfolgende zweimalige Umkrystallisation aus je 50 ccm trockenem Äther erhöht nicht den Schmelzpunkt.

0,2778 g Subst.: 15,9 ccm N (19°, 742 mm).

$C_{11}H_{15}O_2N$ Ber. N 6,06 Gef. N 5,97

Der i-Propylester löst sich leicht in Methyl-, Äthyl-, i-Propyl-, Amylalkohol und Äther, schwer in Benzol und Toluol.

6-Oxy-chinolin-4-carbonsäure-hydrazid,

$OH.C_6H_4N.CO.NH.NH_2$

30 g Äthylester (Schmp. 185,5°), 9 g 100prozent. Hydrazinhydrat und 10 ccm absoluter Alkohol werden unter Rückflußkühlung 8 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt. Nach dieser Zeit werden noch 1 g 100prozent. Hydrazinhydrat und 5 ccm absoluter Alkohol hinzugegeben und weitere 2 Stunden wie früher erwärmt. Dann wird — nach Entfernung des Kühlers — der Kolben mit der Wasserstrahlpumpe so lange evakuiert, bis der Alkohol vollständig abdestilliert und der Geruch des Hydrazins verschwunden ist. Das schwach gelb gefärbte, krystallinische Reaktionsprodukt wird, fein gepulvert, mit 2n/1-Sodalösung, hierauf mit Wasser, nachfolgend mit 30 ccm 50prozent. Alkohol verrieben, hierbei jedesmal auf einem Filter gesammelt und nun mit etwa 30 ccm Alkohol und Äther gewaschen. Aus diesen Flüssigkeiten werden — nach längerem Stehen derselben in der Kälte — 0,9 g gelbe, bei 239° schmelzende Substanz und etwa 0,3 g unreiner Ester erhalten. Die Hauptmenge ist fast weiß und wiegt nach Trocknen bei 100° 27,3 g. Der Schmelzpunkt liegt bei 244°. Extraktion mit Äther im Soxhletapparat liefert neben 0,2 g Ester ein vollkommen weißes, schmelzpunktkonstantes Produkt.

0,0987 g Subst.: 18 ccm N (19°, 745 mm).

$C_{10}H_8O_4N_2$ Ber. N 20,7 Gef. N 20,42

Das Hydrazid löst sich in Äthyl-, n-Propyl-, i-Propyl und Amylalkohol, schwer in Äther, Aceton, Chloroform und Petroläther, fast nicht in Benzol, Toluol und Xylol, in der Hitze in Wasser, aus welchem es in langen, meist in Bündeln vereinigten Nadeln krystallisiert.

Das Chlorhydrat bildet schöne prismatische Krystalle, die in Wasser sehr leicht löslich sind, das Sulfat lange, leicht lösliche Krystalle, das Nitrat krystallisiert in kleinen, in der Hitze löslichen Prismen.

Quecksilberchlorid erzeugt in der salzsauren Lösung dieser Base selbst nach längerem Stehen keinen Niederschlag, Kaliumchromat eine Abscheidung kleiner, nadelförmiger, oft zu kugeligen Aggregaten vereinigter Krystalle, Ferrocyankalium eine krystallinische Fällung, Platinchlorid kleine, wohlausgebildete, fiederförmig angeordnete, prismatische Krystalle, die in Wasser leicht löslich sind. Jod-Jodkalium bewirkt in der schwefelsauren Lösung dieses Chinolin-derivates Abscheidung eines aus nadelförmigen, meist zu Büscheln vereinigten Krystallen bestehenden Niederschlages. Das Pikrat kommt aus Alkohol in Form von prismatischen Nadeln.

**Iso-propyliden-(6-oxy-chinolin-4-carbonsäure)-
hydrazid,**



0,6 g Hydrazid (Schmp. 244°) und 10 ccm wasserfreies Aceton werden unter Rückflußkühlung 8 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt. Dann wird der Inhalt des Kolbens zur Trockne gebracht. Der über 300° schmelzende, grau gefärbte Rückstand wiegt 0,7 g. Eine Mischschmelzpunkts-Bestimmung mit dem Ausgangsstoff ergibt 275°. Umkrystallisation aus 20 ccm Methylalkohol liefert 0,65 g einer rein weißen Substanz, die bei 300° noch nicht geschmolzen ist.

0,0911 g Subst.: 14,8 ccm N (22°, 737 mm).

$\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}_2$ Ber. N 17,29 Gef. N 17,13

Das Produkt löst sich in Essigester, Äthyl-, n-Propyl-, Amylalkohol, Benzol, Xylol, schwerer in Methylalkohol, fast nicht in Äther.

**Methyl-benzyliden-(6-oxy-chinolin-4-carbonsäure)-
hydrazid,**



1 g Hydrazid, 0,5 g Acetophenon und 30 ccm absoluter Alkohol werden unter Rückflußkühlung 20 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Nach dieser Zeit — innerhalb welcher keine merkliche Auflösung der festen Substanz beobachtet werden kann — wird das gelbliche Produkt auf einer Nutsche

gesammelt, trocken gesaugt, mit Äther so lange gewaschen, bis der Geruch des Acetophenons verschwunden ist, erst im Vakuum über Schwefelsäure und später bei 100° getrocknet. Die Menge beträgt dann 1,2 g. Der Schmelzpunkt liegt bei 274°. Umkrystallisation aus 150 ccm Alkohol liefert 1,1 g schöner, farbloser, an den Enden zugespitzter Nadeln, die bei 276° schmelzen.

0,1257 g Subst.: 15,3 ccm N (20°, 743 mm).

$C_{18}H_{16}O_2N_2$ Ber. N 13,78 Gef. N 13,58

Die Verbindung löst sich bei Zimmertemperatur in Essigester, n-Propyl-, Amylalkohol, in Methyl- und Äthyalkohol in der Hitze, schwer in Benzol, Xylol, Pseudo-Cumol, fast nicht in Äther und Petroläther.

6-Oxy-chinolin-4-carbonsäure-azid,



40 g Hydrazid werden in 300 ccm 2 n/1-Salzsäure gelöst und die filtrierte Lösung auf -12° abgekühlt. Dann werden unter lebhaftem Rühren 300 ccm 2 n/1-eisgekühlte Natriumnitritlösung innerhalb einer Stunde zutropft, wobei darauf geachtet wird, daß die Temperatur -10° nicht übersteigt. Es scheidet sich ein gelber, aus feinen Nadeln bestehender Niederschlag aus, der auf einer kaltgehaltenen Nutsche gesammelt, mit 500 ccm Eiswasser gewaschen, stark abgepreßt und auf Ton im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet wird. Nach 48 Stunden bildet das Produkt ein dunkelgelbes, krystallinisches Pulver, dessen Gewicht 35 g beträgt, welches sich bei 115° zersetzt und in Petroläther fast unlöslich ist.

6-Oxy-4-chinoly-urethan,



28 g trockenes Azid werden mit 250 ccm absolutem Alkohol unter Rückflußkühlung 3 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt, dann $\frac{3}{4}$ des Alkohols abdestilliert und der Inhalt des Kolbens nach Zusatz von ein wenig Tierkohle heiß filtriert. Nach 12 stündigem Stehen im Kühlschrank werden die ausgeschiedenen, braunefärbten, hexagonalen Platten auf einem Filter gesammelt, mit Äther gewaschen und im Vakuum über

Schwefelsäure getrocknet. Die Menge beträgt 26,2 g. Der Schmelzpunkt liegt bei 231°. Diese Substanz wird in 200 ccm 2 n/1-Salzsäure gelöst und die Lösung heiß filtriert. Beim Erkalten fallen schöne lange, an den Enden zugespitzte Prismen aus, die nach längerem Stehen im Eisschrank trocken gesaugt und mit Äther gewaschen werden. Umkrystallisation aus 50 ccm Alkohol unter Zuhilfenahme von ein wenig Tierkohle liefert 27,5 g weißer Krystallnadeln, die bei 231° unter Zersetzung schmelzen. Nochmalige Umkrystallisation aus Alkohol erhöht nicht den Schmelzpunkt. Das Produkt wird in 250 ccm Wasser gelöst, die Lösung heiß filtriert und das klare, gelbe Filtrat mit Ammoniak möglichst schwach alkalisch gemacht. Es entsteht ein weiße Fällung, welche bei längerem Kochen der Flüssigkeit — bis der Geruch nach Ammoniak fast verschwunden ist — ein körniges Pulver prismatischer Krystalle bildet, das nach 12 stündigem Stehen im Kühlschrank abgesaugt und erst im Vakuum, hierauf bei 100° getrocknet wird. Gewicht: 25 g. Schmp. 236° unter Zersetzung.

0,2105 g Subst.: 23,3 ccm N (22°, 733 mm).

$C_{12}H_{11}O_2N_2$ Ber. N 12,08 Gef. N 12,1

Das Urethan löst sich leicht bei Zimmertemperatur in Methyl-, Äthyl-, n-Propyl-, Amylalkohol, in der Hitze etwas in Chlorbenzol, schwer in Äther, Essigester, Chloroform, Benzol und Xylol.

6-Oxy-4-chinoly-1-cyansäureester,



1,6 g Azid werden mit 20 ccm trockenem Benzol unter Rückflußkühlung 8 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Dann wird der braune, im Kolben vorhandene Krystallbrei auf einer Nutsche gesammelt, trocken gesaugt, mit Äther gewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Die Menge dieser bei 172° unter Zersetzung schmelzenden Substanz beträgt 1,5 g. Umkrystallisation aus 10 ccm Methylalkohol ergibt 1,4 g eines hellbraun gefärbten Produktes vom Schmp. 178°, der sich durch nochmalige Umkrystallisation nicht erhöht.

0,2003 g Subst.: 27,6 ccm N (21°, 740 mm).

$C_{10}H_7O_2N_2$ Ber. N 15,06 Gef. N 15,18

Das Isocyanat löst sich bei Zimmertemperatur in Äthyl-, n-Propyl- und Amylalkohol, in der Hitze in Methylalkohol, schwer in Äther, Benzol, Xylol und Chlorbenzol.

Einwirkung von alkoholischer Kalilauge auf den
6-Oxy-4-chinolyli-cyansäureester

0,6 g 6-Oxy-4-chinolyli-cyansäureester (Schmelzpunkt 178°) werden mit 40 ccm 30 procent. alkoholischer Kalilauge unter Rückflußkühlung 10 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Dann wird die braunefärbte Flüssigkeit zur Trockne gebracht, der Rückstand in wenig Wasser gelöst, die Lösung filtriert und unter Kühlung mit n/10-Essigsäure angesäuert. Nach 12stündigem Stehen im Eisschrank wird der Niederschlag abgesaugt und zunächst im Vakuum getrocknet. Gewicht: 0,4 g. Schmp. 260°. Umkrystallisation aus 20 ccm Wasser liefert feine, hellgelbe Nadeln, die nach Trocknen bei 110° bei 264° schmelzen.

Eine Misch-Schmelzpunkts-Bestimmung mit 6-Oxy-4-amino-chinolin läßt keine Depression beobachten. Die Löslichkeit des Reaktionsproduktes stimmt mit der eben genannten Base überein. Die Analyse bestätigt, daß diese unter den angewandten Bedingungen aus dem in Frage stehender Ester gebildet wird.

0,0844 g Subst.: 14,6 ccm N (19°, 745 mm).

$C_9H_8ON_2$ Ber. N 17,51 Gef. N 17,2

N,N'-Bis-(6-oxy-4-chinolyli)-harnstoff,
(OH.C₆H₄N.NH)₂.CO

3 g Azid werden mit 300 ccm Wasser unter Rückflußkühlung 8 Stunden auf dem Drahtnetz erhitzt. Dann wird die braunefärbte Lösung mit ein wenig Tierkohle versetzt, heiß filtriert, das klare Filtrat auf dem Wasserbade zur Trockne gebracht, der braune Rückstand 24 Stunden im Vakuum über Schwefelsäure aufbewahrt und hierauf in 20 ccm absolutem Alkohol gelöst. Nach Filtration dieser Lösung werden 10 ccm Alkohol abdestilliert. Beim Erkalten scheiden sich gelbe, prismatische Krystalle aus, die nach 12 stündigem Stehen im Kühlschränk auf einem Filter gesammelt und mit Äther gewaschen

werden. Die Menge derselben beträgt nach Trocknen bei 100° 1,8 g. Der Schmelzpunkt liegt bei 245° unter Zersetzung. Umkrystallisation aus 15 ccm Methylalkohol, nachfolgend aus 10 ccm Alkohol, liefert ein schwach gelbgefärbtes, bei 258° schmelzendes Produkt.

0,1020 g Subst.: 14,6 ccm N (19°, 741 mm).

$C_{10}H_8O_2N_2$ Ber. N 18,2 Gef. N 15,94

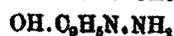
Der Harnstoff löst sich leicht in Wasser und Essigester, in der Hitze in Methyl-, Äthyl-, i-Propylalkohol, sehr schwer in Äther, Benzol, Toluol und Chlorbenzol.

Das Chlorhydrat bildet kurze, oft zu sternchenförmigen Drusen vereinigte Nadeln, die in der Hitze leicht löslich sind. Das Sulfat krystallisiert in leicht löslichen, langen, meist strahlig angeordneten Nadeln, das Nitrat in leicht löslichen, hexagonalen Platten.

Quecksilberchlorid erzeugt in der salzsauren Lösung dieser Base lange, leicht lösliche, meist zu Büscheln vereinigte, Kaliumchromat kurze, oft in Drusen angeordnete, in der Hitze leicht lösliche Nadeln, Kaliumferrocyanid zu Sternchen vereinigte, in der Hitze lösliche Krystalle. Jod-Jodkalium bildet in der schwefelsauren Lösung dieser Substanz einen Niederschlag, der aus haarförmigen Krystallen besteht. Das Pikrat ist in Alkohol sehr leicht löslich und kommt aus diesem nach längerem Stehen in schön ausgebildeten, rhombischen Krystallen.

Kalte konz. Schwefelsäure löst den N,N'-Bis-(6-oxy-chinoly)-harnstoff mit hellbrauner Farbe, die auf Zusatz von Natriumnitrit in Carmoisinrot, durch verdünnte Salpetersäure in Hellrot übergeht.

6-Oxy-4-amino-chinolin,



10 g 6-Oxy-4-chinoly-urethan (Schmp. 236°) und 80 ccm konz. Salzsäure (D. 1,19) werden in einem mit eingeschlifften Rückflußkühler versehenen Rundkolben auf dem Drahtnetz zum schwachen Sieden erhitzt. Nach einstündigem Erwärmen tritt Lösung ein. 9 Stunden später wird die schwachgelbe Flüssigkeit auf dem Wasserbade zur Trockne gebracht, der bei 274° schmelzende, schwach gelbgefärbte, krystallinische Rückstand in wenig Wasser aufgenommen, die Lösung mit etwas Tierkohle versetzt, heiß filtriert und stark abgekühlt. Auf Zugabe von festem Natriumacetat fällt ein weißer Niederschlag aus, der aus gut ausgebildeten, an den Enden

zugespitzten Nadeln besteht. Nach 12 stündigem Verweilen im Eisschrank wird diese Substanz auf einer Nutsche gesammelt. Sie schmilzt — bei 255° schwarz werdend — bei 260° unter Zersetzung. Umkrystallisation aus 30 ccm Wasser liefert schöne, weiße Krystalldrusen, die mit Äther gewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet werden. Die Menge derselben beträgt dann 5,9 g. Der Schmelzpunkt liegt unter vorangehender Braunfärbung der Probe bei 264°. Nöchmalige Umkrystallisation aus 25 ccm Wasser erhöht nicht den Schmelzpunkt.

0,1102 g Subst.: 17,1 ccm N (20°, 746 mm).

C_9H_8ON , Ber. N 17,51 Gef. N 17,32

Das 6-Oxy-4-amino-chinolin löst sich bei Zimmertemperatur in Wasser bis 2%, leicht in Methyl-, Äthyl-, n-Propyl-, Amylalkohol, schwerer in Essigester, Benzol, Toluol, fast nicht in Äther, Chloroform und Petroläther.

Das Chlorhydrat ist in der Hitze leicht löslich und kommt aus Wasser in langen, meist zu Büscheln vereinigten Nadeln. Das Sulfat ist leicht löslich und erscheint in Form von gut ausgebildeten prismatischen Krystallen, das Nitrat in oft strahlig angeordneten Nadeln.

Quecksilberchlorid erzeugt in der salzsauren Lösung dieser Base in der Hitze lösliche, meist zu Drusen vereinigte, prismatische Krystalle, Kaliumchromat auch nach längerem Stehen keine Fällung, Kaliumferrocyanid kleine, oft zu Drusen angeordnete, nadelartige Krystalle, Platinchlorid einen in der Hitze löslichen Niederschlag, der aus prismatischen Nadeln besteht. Jod-Jodkalium bewirkt in der schwefelsauren Lösung der Substanz Abscheidung langer, nadelartiger Krystalle. Das Pikrat kommt aus Alkohol in langen, haarfeinen Nadeln.

Die Lösung des 6-Oxy-4-amino-chinolins in kalter konz. Schwefelsäure ist schwach gelbgefärbt und zeigt eine gelbblaue Fluorescenz. Auf Zusatz von Natriumnitrit wird diese Lösung carminrot, durch verdünnte Salpetersäure kirschrot.

Mitteilungen aus der Chem. Abt. des Deutschen Hygienischen Institutes
zu Prag

258-124 Chinolinderivate, XVI

6-substituierte 4-Halogen-chinoline

Von H. John

(Eingegangen am 4. September 1930)

Das 6-Methoxy-4-chlor-chinolin wurde bereits von Fr. Hirsch¹⁾ beschrieben. — Im Nachfolgenden sei die Gewinnung des 6-Methoxy-4-brom-chinolins, des 6-Methoxy-4-jod-chinolins, des 6-Oxy-4-chlor-chinolins, des 6-Oxy-4-brom-chinolins und des 6-Oxy-4-jod-chinolins mitgeteilt, die als Ausgangsstoffe benötigt wurden.

Beschreibung der Versuche

(Mitarbeitet von Emil Andrasohko)

6-Oxy-4-chlor-chinolin,



20 g nach H. John²⁾ gewonnenes, fein gepulvertes 6-Oxy-4-amino-chinolin (Schmp. 264°) werden in 900 ccm konz. Salzsäure (D. 1,19) gelöst, die farblose Lösung auf -5° abgekühlt, unter lebhaftem Rühren eine frisch bereitete, eiskalte Lösung von 15 g 90 prozent. Kaliumnitrit (E. Merck) in 500 ccm Wasser innerhalb einer Stunde zutropfen gelassen und hierbei die Temperatur stets auf -5° gehalten. Dann wird — gleichfalls bei -5° — die dunkelrote Flüssigkeit noch 20 Minuten weiter gerührt und hierauf die Kältemischung entfernt. Bei langsamem Ansteigen der Temperatur auf 3° und Rühren tritt Gasentwicklung und Abscheidung lanzettförmiger, meist zu Drusen vereinigter Krystalle ein. Nachdem Zimmer-

¹⁾ Monatsh. 17, 329 (1896).

²⁾ Dies. Journ. [2] 128, 209 (1930).

temperatur erreicht ist, wird auf dem Wasserbade zur Trockne gebracht, der Rückstand in heißem Wasser gelöst, diese Lösung nach Zusatz von ein wenig Tierkohle filtriert und das schwach braun gefärbte Filtrat unter Kühlung mit konz. Ammoniak alkalisch gemacht. Die dadurch ausfallenden Krystalle werden nach 12stündigem Stehen im Eisohr auf einer Nutsche gesammelt, chlorfrei und neutral gewaschen und zunächst im Vakuum über Schwefelsäure, später bei 100° getrocknet. Die Menge der bei 203° schmelzenden Substanz beträgt 18 g. Umkrystallisation aus 150 ccm 70 Prozent Alkohol erhöht den Schmelzpunkt auf 209°. Nachfolgende Umkrystallisation aus etwa 500 ccm trockenem Äther liefert lange, weiße Nadeln vom Schmp. 210°.

0,2798 g Subst.: 19,4 ccm N (19°, 741 mm). — 0,1987 g Subst.: 0,1586 g AgCl.

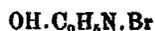
C_9H_9ONCl	Ber. N 7,8	Cl 19,75
	Gef. „ 7,71	„ 19,6

Die Substanz löst sich in Äther, Methyl-, Äthyl-, n-Propyl-, Amylalkohol, schwer in Benzol, Toluol und Xylol.

Das Chlorhydrat bildet lanzettförmige, in der Hitze leicht lösliche Krystalle, das Sulfat ist sehr leicht löslich, das in der Hitze lösliche Nitrat erscheint in haarförmigen, meist strahlig angeordneten Krystallen.

Quecksilberchlorid erzeugt in der salzsauren Lösung dieser Substanz einen leicht löslichen Niederschlag, der aus prismatischen Krystallen besteht, Kaliumchromat schöne Prismen, Kaliumferrocyanid rhombische Platten, die in der Hitze löslich sind. Jod-Jodkalium bewirkt in der schwefelsauren Lösung der Base eine undeutlich krystallinische Fällung. Das Pikrat kommt in kurzen, zu Drusen vereinigten, in Alkohol leicht löslichen Nadeln.

6-Oxy-4-brom-chinolin,



20 g 6-Oxy-4-amino-chinolin (Schmp. 264°) werden in 500 ccm 75 Prozent Schwefelsäure gelöst, die Lösung auf -12° abgekühlt und unter lebhaftem Rühren innerhalb einer Stunde eine eisgekühlte Lösung von 12 g Natriumnitrit in 200 ccm Wasser zutropfen gelassen und hierbei darauf geachtet, daß die Temperatur -12° nicht übersteigt. Bereits durch den ersten Tropfen Natriumnitrit wird die Lösung dunkel-

rot, bei weiterem Zusatz entsteht ein rotgefärbter Krystallbrei. Dann wird — ebenfalls bei -12° — noch 20 Minuten gerührt, hierauf tropfenweise eine gut gekühlte Lösung von 20 g Kaliumbromid in 200 ccm Wasser und gleichzeitig in kleinen Portionen 5 g feinste Kupferbronze unter ununterbrochenem Rühren zugesetzt. Nach einstündigem Stehen in der Kältemischung wird auf Zimmertemperatur ansteigen gelassen, die Flüssigkeit eine Stunde auf dem Wasserbade erwärmt, 10 Min. auf dem Drahtnetz gekocht, mit 1000 ccm Wasser verdünnt, filtriert, das braun gefärbte Filtrat unter starker Kühlung mit konz. Ammoniak alkalisch gemacht und 24 Stunden im Eisschrank aufbewahrt. Der braune, aus feinen, zu Drusen vereinigten Nadeln bestehende Niederschlag wird gepulvert, mit ammoniakhaltigem Wasser kupferfrei, mit Wasser neutral gewaschen und zunächst 12 Stunden im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Dieses bei 223° unter Zersetzung schmelzende Produkt wiegt 19 g. Umkrystallisation aus 300 ccm Methylalkohol und nachfolgende Umkrystallisation aus trockenem Äther erhöht den Schmelzpunkt auf 253° . Nochmalige Umkrystallisation aus 200 ccm 70 proz. Alkohol liefert schwach gelb gefärbte Nadeln, die gleichfalls bei 253° schmelzen.

0,2576 g Subst.: 14,1 ccm N (18° , 742 mm). — 0,2727 g Subst.: 0,2280 g AgBr.

C_9H_8ONBr	Ber. N 6,25	Br 85,68
	Gef. „ 6,11	„ 85,57

Die Substanz löst sich leicht in Äthyl-, n-Propyl-, Amylalkohol, Äther, Aceton, in der Hitze in Methylalkohol, schwer in Benzol, Toluol und Chlorbenzol.

Das Chlorhydrat bildet feine, zu Büscheln vereinigte haarförmige Krystalle. Sulfat und Nitrat sind sehr leicht löslich.

Quecksilberchlorid erzeugt in der salzsauren Lösung der Base in der Hitze leicht lösliche Krystalle, Kaliumchromat kleine, zu Drusen vereinigte Prismen, Kaliumferrocyanid einen undeutlich krystallinischen, leicht löslichen Niederschlag. Jod-Jodkalium bewirkt in der schwefelsauren Lösung dieses Chinolinderivates Abscheidung eines braunen Öles, das auch nach längerem Stehen nicht erstarrt. Das Pikrat bildet lange, feine Nadeln, die in Alkohol leicht löslich sind.

6-Methoxy-4-brom-chinolin,



4 g nach H. John¹⁾ gewonnenes 6-Methoxy-4-amino-chinolin (Schmp. 120°) werden in 120 ccm konz. Schwefelsäure (D. 1,84) gelöst, in die stark blau fluorescierende, auf -10° abgekühlte Lösung wie früher 2,4 g Natriumnitrit in 40 ccm Wasser innerhalb 30 Minuten bei -10° zugetropft, 20 Minuten weiter gerührt und dann in der hier schon beschriebenen Weise 3,6 g Kaliumbromid in 20 ccm Wasser und 1,2 g feinste Kupferbronze zugesetzt. Nach einstündigem Stehen in der Kältemischung wird auf Zimmertemperatur ansteigen gelassen, 1 Stunde auf dem Wasserbade erwärmt, nach dem Erkalten in 100 ccm Eiswasser gegossen, filtriert und unter Kühlung mit konz. Ammoniak alkalisch gemacht. Nach 24 stündigem Verweilen im Eisschrank wird der gelbgrüne, körnige Niederschlag kupferfrei und neutral gewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Er wiegt dann 3,4 g und schmilzt bei 81°. Umkrystallisation aus 300 ccm trockenem Äther erhöht den Schmelzpunkt auf 106°. Nachfolgende Umkrystallisation aus 60 ccm 70 Prozent Alkohol liefert lange, weiße, haarförmige Krystalle, die gleichfalls bei 106° schmelzen.

0,1687 g Subst.: 8,8 ccm N (23°, 752 mm). — 0,2755 g Subst.: 0,2188 g AgBr.

$\text{C}_{10}\text{H}_8\text{ONBr}$	Ber. N 5,88	Br 33,58
	Gef. „ 5,96	„ 33,72

Die Verbindung löst sich in Äther, leicht in Methyl-, Äthyl-, n-Propyl-, i-Propyl-, Amylalkohol, Essigester, Chloroform, Benzol, Toluol, schwer in Petroläther.

Das Chlorhydrat bildet feine, meist in dünnen Büscheln angeordnete Nadeln, die in der Hitze sehr leicht löslich sind. Sulfat und Nitrat erscheinen in Form kleiner, leicht löslicher Krystalle.

Quecksilberchlorid erzeugt in der salzsauren Lösung der Base, in der Hitze leicht lösliche, kurze, nadelförmige Krystalle, die meist zu dichten, kugeligen Aggregaten vereinigt sind, Kaliumchromat einen gelben, leicht löslichen Niederschlag, der aus prismatischen Krystallen besteht, Kaliumferrocyanid eine undeutliche, schwer lösliche Fällung,

¹⁾ Dies. Journ. [2] 128, 188 (1930).

Platinchlorid schöne, oft sternchenförmig angeordnete, leicht lösliche Nadeln. Jod-Jodkalium bewirkt in der schwefelsauren Lösung dieser Verbindung Abscheidung eines braunen Öles, das nach einiger Zeit zu dunklen, nadelförmigen Krystallen erstarrt. Das Pikrat kommt aus Alkohol in langen, an den Enden zugespitzten Nadeln, die bei 180° schmelzen.

6-Oxy-4-jod-chinolin,
OH.C₆H₃N.J

20 g fein gepulvertes 6-Oxy-4-amino-chinolin (Schmelzpunkt 264°) werden in 500 ccm 1:4 verdünnter Schwefelsäure gelöst, die Lösung auf -12° abgekühlt und unter lebhaftem Rühren eine eiskalte Lösung von 12 g Natriumnitrit in 100 ccm Wasser innerhalb einer Stunde zutropfen gelassen und hierbei die Temperatur stets auf -12° gehalten. Es tritt Rotfärbung der Flüssigkeit und Abscheidung rötlich gefärbter Krystalle ein. Dann wird bei -12° noch 20 Minuten weiter gerührt und nun tropfenweise eine Lösung von 20 g Kaliumjodid in 100 ccm Wasser und gleichzeitig in kleinen Portionen 5 g feinste Kupferbronze unter ununterbrochenem Rühren zugesetzt. Nach einstündigem Stehen in Eis wird allmählich auf Zimmertemperatur ansteigen gelassen und hierauf 2 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dem Erkalten wird die braun gefärbte Lösung mit 1000 ccm Wasser verdünnt, filtriert und unter guter Kühlung mit konz. Ammoniak alkalisch gemacht. Nach 12 stündigem Stehen im Eisschrank wird der dunkelbraune Niederschlag kupferfrei und neutral gewaschen, in 500 ccm n/10-Salzsäure gelöst, die Lösung nach Zusatz von ein wenig Tierkohle heiß filtriert und unter Kühlung mit konz. Ammoniak im Überschuß versetzt. Die auf diese Weise erlangte, rötlich gefärbte Fällung wird wie früher gewaschen und zunächst auf Ton im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Diese bei 200° sinternde und sich dunkel färbende Substanz schmilzt unter Zersetzung bei 260° und wiegt 20 g. Umkrystallisation aus 150 ccm Methylalkohol, nachfolgend aus 500 ccm Äther erhöht den Schmelzpunkt auf 280°. Dieses Produkt wird in 100 ccm 2n/1-Salzsäure gelöst, die Lösung heiß filtriert und stark abgekühlt. Die dadurch ausfallenden, schwach gelbgefärbten Nadeln werden in ein wenig heißem Wasser gelöst, die Lösung filtriert, mit Ammoniak alkalisch

gemacht und der weiße krystallinische Niederschlag nach 12 stündigem Stehen in Eis wie früher gereinigt. Diese Substanz schmilzt unter vorangehender Braunfärbung bei 283°. Umkrystallisation aus Äther liefert rein weiße Nadeln vom gleichen Schmelzpunkt.

0,2987 g Subst.: 13,7 ccm N (19°, 737 mm). — 0,3114 g Subst.: 0,2679 g AgJ.

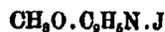
C_9H_9ONJ	Ber. N 5,17	J 46,88
	Gef. „ 5,07	„ 46,49

Die Verbindung löst sich in Methyl-, Äthyl-, n-Propyl-, Amylalkohol, Äther, Aceton, in der Hitze in Benzol, Toluol, schwer in Chloroform.

Das Chlorhydrat bildet lanzettförmige, in der Hitze lösliche Krystalle, das Sulfat leicht lösliche, prismatische Nadeln, das Nitrat in der Hitze lösliche, an den Enden zugespitzte, prismatische Krystalle.

Quecksilberchlorid erzeugt in der salzsauren Lösung dieser Base lange, zu Büscheln vereinigte Nadeln, Kaliumchromat kurze, schwer lösliche, prismatische Krystalle, Kaliumferrocyanid lange prismatische, schwer lösliche Nadeln. Jod-Jodkalium fällt in der schwefelsauren Lösung dieser Verbindung ein Öl, das nach längerem Stehen zu kleinen, prismatischen Krystallen erstarrt. Das Pikrat kommt aus Alkohol in feinen, nadelförmigen Krystallen.

6-Methoxy-4-jod-chinolin,



4 g 6-Methoxy-4-amino-chinolin (Schmp. 120°) werden in 120 ccm 50 prozent. Schwefelsäure gelöst und dieser auf -10° abgekühlten Lösung wie vorstehend angegeben, 2,4 g Natriumnitrit in 40 ccm Wasser, 4 g Kaliumjodid in 20 ccm Wasser und 1 g feinste Kupferbronze zugefügt. Nach einstündigem Stehen in der Kältemischung wird auf Zimmertemperatur ansteigen gelassen, eine Stunde auf dem Wasserbade erwärmt, nach dem Erkalten in 200 ccm Eiswasser gegossen, filtriert und unter starker Kühlung mit konz. Ammoniak alkalisch gemacht. Nach 12 stündigem Verweilen im Eisschrank wird das braune Produkt kupferfrei und neutral gewaschen, auf Ton getrocknet und in 10 Teilen Äther und 1 Teil Alkohol gelöst. Beim Einengen der filtrierten

Lösung scheiden sich 3,4 g schwachbrauner Krystalle ab, die bei 84° schmelzen. Umkrystallisation aus 80 com 70 prozent. Alkohol ergibt weiße Nadeln vom Schmp. 84°. Nachfolgende Umkrystallisation aus 800 com Äther erhöht denselben auf 85°.

0,1477 g Subst.: 6,5 cem N (20°, 787 mm). — 0,1012 g Subst.: 0,0828 g AgJ.

$C_{10}H_9ONJ$	Ber. N 4,91	J 44,58
	Gef. „ 4,85	„ 44,11

Die Base löst sich leicht in Methyl-, Äthyl-, n-Propyl-, i-Propyl-, Amylalkohol, Essigester, Chloroform, Benzol, Toluol, Xylol, Chlorbenzol, schwerer in Äther, sehr schwer in Petroläther.

Chlorhydrat, Sulfat und Nitrat sind sehr leicht löslich.

Quecksilberchlorid erzeugt in der salzsauen Lösung dieser Base leicht lösliche, prismatische, Kaliumchromat kleine, meist in Drusen angeordnete, Kaliumferrocyanid undeutlich ausgebildete, schwer lösliche, Platinchlorid oft fiederförmig vereinigte, leicht lösliche Krystalle. Jod-Jodkalium bewirkt in der schwefelsauren Lösung dieses Chinolinderivates Abscheidung eines undeutlich, krystallinischen Niederschlages. Das Pikrat kommt aus Alkohol in feinen Nadeln, die nach 2 maliger Umkrystallisation aus dem genannten Lösungsmittel bei 254—255° schmelzen.

Mitteilungen aus der Chem. Abt. des Deutschen Hygienischen Institutes
zu Prag

Chinolinderivate, XVII

6-Methoxy-4-hydrazino-chinolin, 6-Methoxy-4-mercapto- chinolin, 6-Methoxy-chinolin-4-sulfosäure

Von Haans John

(Eingegangen am 4. September 1930)

Das 6-Methoxy-4-hydrazino-chinolin wurde durch Erhitzen von 6-Methoxy-4-chlor-chinolin¹⁾ mit Hydrazinhydrat im offenen Gefäß gewonnen. 6-Methoxy-4-brom-chinolin²⁾ lieferte unter den gleichen Bedingungen eine weit- aus geringere Ausbeute. — Die Darstellung des 6-Methoxy-4-mercapto-chinolins erfolgte nach dem von O. Fischer³⁾ zuerst beschriebenen Verfahren. Die der 6-Methoxy-chinolin-4-sulfosäure nach E. Besthorn und B. Geisselbrecht.⁴⁾

Beschreibung der Versuche

(Mitbearbeitet von Emil Andraschko)

6-Methoxy-4-hydrazino-chinolin, $\text{CH}_3\text{O.C}_6\text{H}_4\text{N.NH.NH}_2$

4 g unter geringer Abänderung der Methode von Fr. Hirsch⁵⁾ gewonnenes 6-Methoxy-4-chlor-chinolin (Schmp. 76,5°) und 4 g 100 Prozent. Hydrazin-Hydrat werden in einem mit Steigrohr versehenen Kölbchen 8 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Nach kurzem Erwärmen tritt Lösung ein, 3 Stunden später beginnt die Abscheidung von Krystallen. 5 Stunden

¹⁾ Fr. Hirsch, Monatsch. 17, 329 (1896).

²⁾ H. John, dies. Journ. [2] 128, 214 (1930).

³⁾ Ber. 32, 1305 (1899).

⁴⁾ Ber. 53, 1017 (1920).

⁵⁾ A. a. O.

darauf wird dem braunen, krystallinischen Inhalt des Kolbens etwa 30 ccm Wasser zugefügt, 12 Stunden im Eisschrank stehen gelassen, die ausgeschiedene Substanz chlorfrei und neutral gewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Gewicht: 3,6 g. Schmp.: 118°. Auskochen mit Äther erhöht denselben auf 120°. Umkrystallisation dieses Produktes aus 160 ccm Benzol liefert farblose, plattenförmige Krystalle, die bei 154° schmelzen. Nachfolgende Umkrystallisation aus 30 ccm Methylalkohol ändert nicht den Schmelzpunkt.

0,0911 g Subst.: 13,8 ccm N (22°, 750 mm).

$C_{10}H_{11}ON_3$ Ber. N 22,12 Gef. N 22,32

Die Substanz löst sich bei Zimmertemperatur in Äthyl-, i-Propyl-, Amylalkohol, Essigester, Toluol und Chlorbenzol, in der Hitze in Methylalkohol und Benzol, fast nicht in Äther.

Das Chlorhydrat bildet nadelförmige, in der Hitze lösliche Krystalle. Sulfat und Nitrat sind sehr leicht löslich.

Quecksilberchlorid und Kaliumferrocyanid erzeugen in der salzsauren Lösung dieser Base nach längerem Stehen keine Fällung, Kaliumchromat und Platinchlorid in der Hitze lösliche Niederschläge. Jod-Jodkalium bewirkt in der schwefelsauren Lösung dieses Chinolinderivates Ausscheidung langer, prismatischer Nadeln. Das Pikrat kommt aus Alkohol, in meist strahlig angeordneten langen, an den Enden zugespitzten Prismen.

Kondensation von 6-Methoxy-4-hydrazino-chinolin mit p-Tolyl-methylketon,



1 g 6-Methoxy-4-hydrazino-chinolin (Schmp. 154°), 0,8 g p-Tolyl-methylketon, gelöst in 20 ccm absolutem Alkohol, werden unter Rückflußkühlung 8 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Dann wird die schwach gelbgefärbte Flüssigkeit mit ein wenig Tierkohle versetzt und heiß filtriert. Beim Abkühlen und Einengen des Filtrats scheiden sich kurze, feine, weiße Nadeln ab, die im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet werden. Die Menge beträgt 1,4 g. Der Schmelzpunkt liegt bei 103°. Umkrystallisation aus 50 ccm Äther erhöht ihn auf 105°. Nachfolgende Umkrystallisation aus 20 ccm Toluol läßt keine Änderung des Schmelzpunktes beobachten.

0,1204 g Subst.: 14,5 ccm N (19°, 748 mm).

$C_{10}H_{10}ON_3$ Ber. N 13,78 Gef. N 13,54

Die Substanz löst sich leicht in Methyl-, Äthyl-, n-Propyl-, Amylalkohol, Äther, Chloroform, in der Hitze in Toluol und Chlorbenzol.

Chlorhydrat und Nitrat sind in der Hitze leicht löslich, das Sulfat bildet kurze, meist zu dichten Aggregaten vereinigte Prismen.

Quecksilberchlorid erzeugt in der salzsauren Lösung dieser Base nach längerem Stehen meist strahlig angeordnete Nadeln, Kaliumchromat einen undeutlich krystallisierten Niederschlag, Kaliumferrocyanid keine Fällung. Jod-Jodkalium bewirkt in der schwefelsauren Lösung der in Frage stehenden Verbindung eine amorph erscheinende Abscheidung. Das Pikrat kommt aus Alkohol in feinen, haarförmigen Krystallen, die in der Hitze leicht löslich sind.

6-Methoxy-4-mercapto-chinolin,



2 g 6-Methoxy-4-chlor-chinolin (Schmp. 76,5°), 1,6 g Kaliumhydrosulfid und 8 ccm absoluter Alkohol werden in einem Einschlußrohr 15 Stunden im siedenden Wasserbade erhitzt. Dann wird der hellrote Inhalt der Bombe mit wenig Wasser in eine Schale gespült und unter starker Kühlung mit 2 n/1-Essigsäure neutralisiert. Es fällt eine rote, klebrige Masse aus, die nach längerem Stehen in Eis erstarrt, mit Wasser bis zur Farblosigkeit des Filtrats gewaschen und im Vakuum über Chlorcalcium getrocknet wird. Die Menge dieses Produktes beträgt 1,8 g. Der Schmelzpunkt liegt bei 132°. Die Substanz wird in etwas mehr als der berechneten Menge 2 n/1-Kalilauge bei Zimmertemperatur gelöst, die Lösung filtriert und das gelbgefärbte Filtrat in der Kälte mit 2/n-1-Essigsäure schwach angesäuert. Der rote, aus prismatischen Nadeln bestehende Niederschlag wird nach 2 stündigem Verweilen im Kühlschrank neutral gewaschen und sofort im Vakuum getrocknet. Schmp. 138°. Umkrystallisation aus 40 ccm absolutem Alkohol erhöht denselben auf 139°. Nachfolgende Umkrystallisation aus 60 ccm Benzol läßt kein weiteres Ansteigen des Schmelzpunktes beobachten.

0,1114 g Subst.: 7,5 ccm N (20°, 737 mm). -- 0,1752 g Subst.:
0,2126 g BaSO₄.

C ₁₀ H ₉ ONS	Ber. N 7,38	S 16,79
	Gef. „ 7,42	„ 16,66

Die Verbindung löst sich leicht in Methylalkohol und Essigester, in der Hitze in Äthyl-, *i*-Propyl-, Amylalkohol, Benzol und Toluol, fast nicht in Äther.

Das Chlorhydrat bildet lange, meist zu Rosetten vereinigte, schwer lösliche Nadeln, das Sulfat kleine, in der Hitze leicht lösliche, das Nitrat kurze, oft in Drusen angeordnete, schwer lösliche Krystalle.

Quecksilberchlorid erzeugt in der salzsauren Lösung dieser Base einen Niederschlag gelber, schwer löslicher, prismatischer Krystalle, Kaliumchromat kleine, oft zu Drusen vereinigte Nadeln, Kaliumferrocyanid schwer lösliche, meist zu kugeligen Aggregaten angeordnete Nadeln. Jod-Jodkalium bewirkt in der schwefelsauren Lösung dieses Chinolinderivates eine undeutlich ausgeprägte Fällung. Das Pikrat kommt aus Alkohol in, in diesem sehr schwer löslichen, langen, an den Enden zugespitzten, prismatischen Krystallen.

Die Lösung des 6-Methoxy-4-mercapto-chinolins in verdünnter Kalilauge scheidet bei längerem Stehen weiße Nadeln ab, die beim Erwärmen nicht mehr in Lösung gehen.

6-Methoxy-chinolin-4-sulfosäure,



2,4 g 6-Methoxy-4-chlor-chinolin (Schmp. 76,5°) und 6 g Natriumhydrosulfit, gelöst in 20 ccm Wasser, werden unter Rückflußkühlung 20—25 Stunden auf dem Drahtnetz erhitzt. Dann wird der Inhalt des Kolbens durch ein angefeuchtetes Filter filtriert, auf dem Wasserbade auf $\frac{1}{2}$ eingeeengt, ein wenig Tierkohle zugesetzt, lauwarm filtriert und das Filtrat unter starker Kühlung mit *n*/1-Salzsäure kongsauer gemacht. Nach 12 stündigem Stehen im Eisschrank wird der gelbe krystallinische Niederschlag auf einer Nutsche gesammelt. Er wiegt 1,9 g und schmilzt bei 284—289°. Dieses Produkt wird in der eben ausreichenden Menge *n*/1-Sodalösung gelöst und die Lösung nach Filtration mit *n*/1-Salzsäure neutralisiert. Es scheiden sich schwach gelbe Krystalle aus, die bei 292° unter Zersetzung schmelzen. Umkrystallisation aus 60 ccm absolutem Alkohol liefert kleine, meist sternchenförmig angeordnete, stark glänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 292°.

0,1235 g Subst.: 6,5 ccm N (21°, 755 mm).

$\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_4\text{NS}$ Ber. N 5,86 Gef. N 5,9

0,3116 g Subst.: 12,8 ccm *n*/10-KOH. Ber. 13,0 ccm.

Die Sulfosäure löst sich leicht in Methylalkohol und Essigester, in der Hitze in Wasser, Äthyl- und Amylalkohol, schwer in Benzol, Toluol und Chlorbenzol.

In verdünnter Salzsäure, Schwefelsäure und Salpetersäure ist diese Sulfosäure sehr leicht löslich.

Li-, Be-, Al-, Cr-, Cu-, Zn-, Sr-, Ru-, Rb-, Cd-, Ce-, Pt-, Pb-, Th und UO_3 -Salz sind in Wasser sehr leicht löslich. Das Mg-Salz bildet an den Enden abgeschrägte Prismen, das Ca-Salz schöne, farblose, prismatische Krystalle, das Mn-Salz rechteckige Platten. Fe-, Co- und Ni-Salz erscheinen als undeutliche krystallinische Niederschläge. Das Ag-Salz krystallisiert in langen, schönen, meist zu Rosetten vereinigten Nadeln, das Hg-Salz in feinen, farblosen, nadel-förmigen Krystallen. Auf Zusatz von Goldchlorid zu einer wässrigen Lösung von 6-Methoxy-chinolin-4-sulfosaurem Kalium entsteht eine klare gelbe Lösung, die nach einiger Zeit gallertig erstarrt.

2598-9 86

Mitteilungen aus der Chem. Abt. des Deutschen Hygienischen Institutes
zu Prag

Chinolinderivate, XVIII

Zur Kenntnis des Chitenins

Von **Hanns John**

(Eingegangen am 4. September 1930)

Chitenin hat **Zd. Skraup**¹⁾ durch Oxydation von Chinin mit Kaliumpermanganat erhalten und acetyliert. **R. Buchner**²⁾ stellte das Benzoyl-chitenin und durch Behandlung von Chitenin mit Alkohol und Salzsäuregas den Äthylester dar. Aus hier nicht zu erörternden Gründen erschien die Gewinnung weiterer Derivate erstrebenswert. Einige dieser Verbindungen seien im Nachfolgenden beschrieben.

Beschreibung der Versuche

(Mitarbeitet von **Emil Andraschko**)

Chitenin-chlorid

5 g bei 110° getrocknetes Chitenin (Zersetzungsp. 286°) und 50 ccm Thionylchlorid werden in einem mit eingeschlifften Rückflußkühler versehenen Kolben 2 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Dann wird die gesamte Flüssigkeit abdestilliert und der Kolben mit der Wasserstrahlpumpe so lange evakuiert bis der Geruch von Thionylchlorid vollständig verschwunden ist. Die schwach braun gefärbte, klebrige Masse erstarrt beim Erkalten krystallinisch. Diese Substanz wird fein gepulvert, mit trockenem, alkoholfreiem Äther gewaschen und im Vakuum über festem Kali getrocknet. Ge-

¹⁾ Ber. 12, 1104 (1879); Ann. Chem. 199, 348 (1879); Monath. 10, 39, 41 (1889).

²⁾ Monath. 14, 598, 600 (1888).

wicht 5,2 g. Der Schmelzpunkt liegt — unter Braunfärbung der Probe — bei 206°.

0,2017 g Subst.: 12,8 ccm N (22°, 748 mm).

$C_{10}H_{21}O_3N_2Cl$ Ber. N 7,77 Gef. N 6,92

Die Verbindung ist fast unlöslich in Äther, Benzol, Toluol, Xylol, Chlorbenzol und Petroläther.

Kurzes Erhitzen des in Frage stehenden Produktes mit absolutem Methylalkohol oder absolutem Äthylalkohol liefert die nachfolgend beschriebenen Ester. Die Einwirkung anderer Alkohole auf das Chitenin-chlorid und die Kondensation desselben mit in der Hauptsache stickstoffhaltigen Verbindungen ist in Arbeit.

Chitenin-methylester

2g Chitenin, 20 ccm absoluter Methylalkohol und 8 ccm konz. Schwefelsäure (D. 1,84) werden unter Rückflußkühlung 8 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Dann werden 10 ccm Alkohol abdestilliert, die im Kolben vorhandene braune Lösung in 50 ccm Eiswasser gegossen und unter starker Kühlung mit n/1-Sodalösung schwach alkalisch gemacht. Nach 12 stündigem Stehen im Eisschrank wird der weiße, krystallinische Niederschlag sulfatfrei und neutral gewaschen und zunächst im Vakuum über Schwefelsäure, später bei 100° getrocknet. Die Menge beträgt 1,9 g. Der Schmelzpunkt liegt bei 210°. Umkrystallisation aus 10 ccm absolutem Methylalkohol liefert weiße, prismatische Nadeln, die bei 217° schmelzen. Nachfolgende Umkrystallisation aus 10 ccm Äthylalkohol erhöht nicht den Schmelzpunkt.

0,2421 g Subst.: 16,6 ccm N (18°, 739 mm).

$C_{20}H_{34}O_4N_2$ Ber. N 7,87 Gef. N 7,65

Der Ester löst sich leicht in Methyl-, Äthyl-, n-Propyl-, i-Propyl-, Amylalkohol und Äther, sehr schwer in Benzol, Toluol, Xylol und Chlorbenzol, fast nicht in Petroläther.

Chitenin-äthylester

10g Chitenin werden in 16 ccm konz. Schwefelsäure (D. 1,84) gelöst, dieser Lösung unter starker Kühlung 100 ccm absoluter Alkohol zugefügt und die braungefärbte Flüssig-

keit unter Rückflußkühlung 8 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Dann wird die Hälfte des Alkohols abdestilliert, der Inhalt des Kolbens in 300 ccm Eiswasser gegossen und in einer Kältemischung mit n/10-Sodalösung schwach alkalisch gemacht. Nach 12 stündigem Stehen im Kühlschrank wird der weiße Niederschlag sulfatfrei und neutral gewaschen, im Vakuum über Schwefelsäure und bei 100° getrocknet. Gewicht 9,5 g. Schmp. 192°. Umkrystallisation aus einem Gemisch von 200 ccm Äther und 10 ccm Alkohol liefert vollkommen weiße, nadelförmige Krystalle, die bei 198° schmelzen. Eine Misch-Schmelzpunkts-Bestimmung mit nach R. Buchner¹⁾ gewonnenem Chitenin-äthylester zeigt keine Depression.

0,2113 g Subst.: 14,1 ccm N (18°, 739 mm).

C_2, H_{10}, O_4, N_2 Ber. N 7,57 Gef. N 7,44

Die betreffs der Löslichkeit dieser Verbindung bisher gemachten Angaben²⁾ seien durch Nachfolgendes ergänzt:

Der Ester löst sich leicht in Methyl-, Äthyl-, n-Propyl-, i-Propyl-, Amylalkohol, schwer in Benzol, Toluol, Xylol, fast nicht in Petroläther.

Chitenin-hydrazid

6 g Chitenin-äthylester (Schmp. 198°), 2 g 100 prozent. Hydrazin-Hydrat und 10 ccm absoluter Alkohol werden unter Rückflußkühlung 8 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dieser Zeit werden noch 1 g 100 prozent. Hydrazinhydrat hinzugegeben, weitere 5 Stunden erhitzt, dann 12 Stunden im Kühlschrank stehengelassen, die ausgeschiedenen weißen Krystalle auf einer Nutsche gesammelt und scharf abgesaugt. Dieses bei 230° schmelzende Produkt — einer Menge von 5,3 g — wird fein gepulvert, mit Äther so lange ausgekocht, bis das Filtrat farblos ist und erst im Vakuum über Schwefelsäure, hierauf bei 100° getrocknet. Gewicht 5 g. Schmp. 233°. Umkrystallisation aus 20 ccm absolutem Alkohol erhöht denselben auf 236°. Nachfolgende Umkrystallisation aus Methylalkohol läßt keine Änderung des Schmelzpunktes beobachten.

¹⁾ Monatsh. 14, 598 (1898).

²⁾ R. Buchner, a. a. O.

0,1227 g Subst.: 17,8 ccm N (21°, 740 mm).

$C_{19}H_{21}O_3N_4$ Ber. N 15,7 Gef. N 15,98

Das Hydrazid löst sich bei Zimmertemperatur in n-Propyl-, i-Propyl- und Amylalkohol, in der Hitze in Methyl- und Äthylalkohol, schwer in Äther, Chloroform, Benzol, Toluol und Chlorbenzol.

Chlorhydrat, Sulfat und Nitrat sind sehr leicht löslich.

Quecksilberchlorid und Kaliumchromat erzeugen in der salzsauren Lösung dieser Base selbst nach längerem Stehen in der Kälte keine Fällungen, Kaliumferrocyanid lange, farblose, schwer lösliche Prismen, Platinchlorid kleine, schöne Prismen, die meist zu Drusen vereinigt sind. Jod-Jodkalium bewirkt in der schwefelsauren Lösung dieser Substanz Abscheidung eines dunkelgefärbten, amorphen Niederschlages. Das Pikrat ist in Alkohol sehr leicht löslich.

Benzyliden-chitenin-hydrazid

0,5 g Chitenin-hydrazid (Schmp. 236°), 0,3 g Benzaldehyd und 5 ccm absoluter Alkohol werden unter Rückflußkühlung 10 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Dann wird der Inhalt des Kolbens zur Trockne gebracht, der bei 173° schmelzende graue, krystallinische Rückstand mit Äther gewaschen und zunächst im Vakuum über Schwefelsäure, später bei 100° getrocknet. Gewicht 0,7 g. Umkrystallisation aus 10 ccm 70 prozent. Alkohol unter Zuhilfenahme von ein wenig Tierkohle liefert weiße Nadeln, die nach Waschen mit Äther und Trocknen bei 179° schmelzen. Nachfolgende Umkrystallisation aus 15 ccm Methylalkohol erhöht nicht den Schmelzpunkt.

0,2811 g Subst.: 26,9 ccm N (22°, 748 mm).

$C_{20}H_{23}O_3N_4$ Ber. N 12,62 Gef. N 12,91

Die Substanz löst sich in Methyl-, Äthyl-, n-Propyl-, Amylalkohol, schwer in Benzol, Toluol, Xylol, fast nicht in Petroläther.

Das Pikrat ist in Alkohol sehr leicht löslich.

Methyl-benzyliden-chitenin-hydrazid

0,5 g Chitenin-hydrazid (Schmp. 236°), 0,4 g Acetophenon und 5 ccm absoluter Alkohol werden unter Rückflußkühlung 10 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Dann wird

die Hälfte der Flüssigkeit abdestilliert, nach dem Erkalten 30 ccm Äther zugefügt, die ausfallende weiße, krystallinische Substanz auf einem Filter gesammelt, mit Äther gewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Die Menge beträgt 0,7 g. Der Schmelzpunkt liegt bei 220°. Umkrystallisation aus 25 ccm 70 Prozent. Alkohol unter Zuhilfenahme von ein wenig Tierkohle erhöht den Schmelzpunkt auf 223°. Nachfolgende Umkrystallisation aus 10 ccm n-Propylalkohol liefert völlig weiße, prismatische Krystalle, die gleichfalls bei 223° schmelzen. Eine Mischschmelzpunkts-Bestimmung mit Chiteninhydrazid ergibt 210°.

0,1977 g Subst.: 22 ccm N (21°, 750 mm).

$C_{17}H_{20}O_2N_4$ Ber. N 12,28 Gef. N 12,42

Die Verbindung löst sich leicht in Methyl- und Äthylalkohol, in der Hitze in n-Propylalkohol, sehr schwer in Benzol, Toluol, Xylol und Chlorbenzol, fast nicht in Äther und Petroläther.

Das Pikrat ist in Alkohol schon bei Zimmertemperatur sehr leicht löslich.

In gleicher Weise läßt sich das Chiteninhydrazid mit Acetessigestern und ähnlichen Verbindungen kondensieren. Über die hierbei erhaltenen Verbindungen wird später berichtet werden.

N,N'-Bis-(chitenyl)-harnstoff

3 g Chiteninhydrazid (Schmp. 236°) werden in 30 ccm n/10-Salzsäure gelöst, die Lösung filtriert, das Filtrat auf -17° abgekühlt und unter lebhaftem Rühren 30 ccm n/10 eiskalter Natriumnitritlösung innerhalb 20 Minuten zutropfen gelassen, wobei darauf geachtet wird, daß die Temperatur -15° nicht übersteigt. Es scheidet sich ein weißer Niederschlag aus, der bei -10° unter Grünfärbung der bisher farblos erscheinenden Flüssigkeit in Lösung geht. Nach einstündigem Stehen bei Zimmertemperatur wird auf dem Drahtnetz aufgeköcht und die nun gelbe Lösung auf die Hälfte eingedampft. Beim Erkalten scheiden sich 0,5 g Kochsalz aus. Das neutral reagierende Filtrat wird auf dem Wasserbade eingeeengt. Nach 12 stündigem Stehen im Kühlschrank erstarrt der Inhalt der Schale zu einer grauen, krystallinischen Masse, die mit wenig Eiswasser gewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure ge-

trocknet wird. Die bei 120° schmelzende Substanz wiegt 2,4 g. Diese werden in 30 ccm absolutem Alkohol gelöst, die Lösung filtriert, der größte Teil des Alkohols entfernt und der schwach graugefärbte Krystallbrei auf einem Filter gesammelt. Schmelzpunkt 154° unter Zersetzung. Nachfolgende Umkrystallisation aus 20 ccm Alkohol liefert fast weiße, undeutlich ausgebildete Krystalle, die ebenfalls bei 154° schmelzen.

0,3108 g Subst.: 21,8 ccm N (23°, 741 mm).

$C_{17}H_{14}O_6N_6$ Ber. N 12,90 Gef. N 11,0

Zwecks Reinigung wird 1 g dieses Produktes in 10 ccm absolutem Alkohol gelöst und dieser Lösung eine kaltgesättigte, alkoholische Pikrinsäurelösung so lange zugesetzt, bis sich der dadurch ausfallende gelbe, krystallinische Niederschlag nicht mehr vermehrt. Dann wird von dem gleichzeitig ausgeschiedenen, niedrighmelzenden, harzigen Produkt abgegossen und nach 12 stündigem Stehen im Kühlschrank die kleinen, undeutlich ausgebildeten Krystalle abgesaugt. Gewicht 1,1 g. Schmp. 165° unter Zersetzung. Umkrystallisation aus 20 ccm Alkohol erhöht den Schmelzpunkt auf 185°. Nochmalige Umkrystallisation läßt keine Änderung beobachten. Diese Substanz wird zweimal mit je 30 ccm konz. Ammoniak verrieben, mit kaltem Wasser neutral gewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Die Menge beträgt 0,7 g. Der Schmelzpunkt liegt bei 154°. Eine Misch-Schmelzpunkts-Bestimmung mit oben erwähnter Verbindung ergibt keine Depression.

0,1108 g Subst.: 12,5 ccm N (22°, 744 mm).

$C_{17}H_{14}O_6N_6$ Ber. N 12,90 Gef. N 12,50

Der Harnstoff löst sich in Wasser bei Zimmertemperatur zu 0,1%, leicht in Methyl-, Äthyl-, n-Propyl-, Amylalkohol, sehr schwer in Chloroform, Benzol, Toluol und Chlorbenzol.

In verdünnter Salzsäure, Schwefelsäure und Salpetersäure ist die Verbindung sehr leicht löslich.

Quecksilberchlorid erzeugt in der salzsauren Lösung dieser Base feine, kurze, nadelförmige, in der Hitze leicht lösliche Krystalle, Kaliumchromat und Ferrocyankalium undeutlich ausgebildete, leicht lösliche Niederschläge. Jod-Jodkalium bewirkt in der schwefelsauren Lösung der Substanz Abscheidung eines hellbraunen Öles, das nach langem Stehen krystallinisch erstarrt.

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin

Zur Kenntnis „überzähliger“ Isomerer

IV. Mitteilung¹⁾

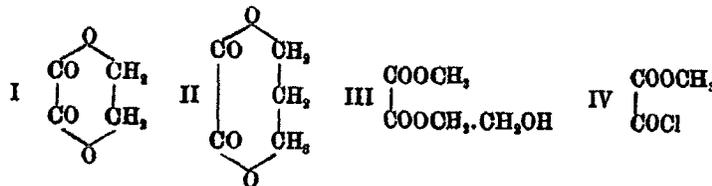
Über die angeblichen Isomerien bei cyclischen Oxal-
säureestern

Von Ernst Bergmann und Haus Anton Wolff

(Eingegangen am 16. September 1930)

Vor einiger Zeit hat Tschitschibabin in dieser Zeitschrift²⁾ darauf aufmerksam gemacht, daß nach den Angaben der Literatur je zwei isomere Oxalsäure-äthylenester (I) und Oxalsäure-trimethylenester (II) existieren, und hat deren Existenz im Sinne seiner persönlichen Anschauungen³⁾ über das Wesen der „Doppelbindung“ zu deuten versucht.

Bischoff und Walden⁴⁾ erhielten bei der Umsetzung von saurem Oxalsäureäthylester mit Äthylenglykol ein Produkt vom Schmp. 143°, dem Formel I zugeschrieben wurde. Tilitschijew⁵⁾, der dieselbe Umsetzung mit Oxalsäuredimethylester ausführte, stellte hingegen fest, daß primär ein Produkt vom Schmp. 162° entsteht, das erst bei der Vakuumdestillation in ein solches vom Schmp. 142° übergeht, was nach Ansicht des genannten Autors als Umwandlung eines labileren in ein stabiles Isomeres aufzufassen ist. Ebenso soll⁶⁾ der aus Oxalester und Trimethylenglykol primär entstehende Oxalsäuretrimethylenester (II) vom Schmp. 82—84° bei der Vakuumdestillation in ein Isomeres vom Schmelzpunkt 186—187° übergehen.



¹⁾ I., II., III. Mitt.: Ber. 63, 1178, 1176, im Druck (1930).

²⁾ Dies. Journ. [2] 120, 214 (1929).

³⁾ Dies. Journ. [2] 86, 881 (1912).

⁴⁾ Ber. 27, 2989 (1894).

⁵⁾ Ber. 56, 2218 (1929).

⁶⁾ Journ. russ. phys.-chem. Ges. 58, 447 (1926).

Die Existenz zweier Isomerer der Verbindung I schien uns deswegen von Interesse, weil hier ein Fall hätte vorliegen können, in dem auch ein einfacher gesättigter Sechsering im Sinne der Sachse-Mohrschen Theorie sowohl in der „Sessel“- als auch in der „Wiegenform“ stabilisiert war, was bekanntlich bei einfachen Sechseringen bisher niemals¹⁾, wohl aber beim Dekalin nach den Arbeiten von Hückel²⁾ beobachtet worden war. Wir haben daher die einschlägigen Versuche wieder aufgenommen, haben aber leider die Isomeriefälle nicht bestätigen können.

Mißt man bei der in der Hitze erfolgenden Umsetzung von Oxalsäuredimethylester mit Äthylenglykol den abgespaltenen Methylalkohol und läßt die Komponenten reagieren, bis genau 2 Mol. Methylalkohol abdestilliert sind, so erhält man stets ein Produkt vom Schmp. 148°, das durch gravimetrische Bestimmung der Oxalsäure nach erfolgter Verseifung als Oxalsäure-äthylenester (I) identifiziert wurde. Wir konnten eine Verbindung vom Schmp. 162° unter den angegebenen Bedingungen niemals isolieren, auch nicht, als wir zur Vermeidung etwaiger sekundärer thermischer Umlagerungen die

¹⁾ Vgl. Werner u. Conrad, Ber. 32, 3046 (1899); Wightman, Soc. 1926, 2541, und dazu Mohr, dies. Journ. [2] 98, 315 (1918) und 103, 316 (1922). Weißberger u. Sängewald, Phys. Ztschr. 30, 268 (1929), haben vergeblich versucht, Dioxan durch fraktionierte Destillation in die „Sesselform“ und die „Wiegenform“ zu zerlegen. Vgl. Hassel u. Naeshagen, Tidsskrift for Kjemi og Bergvesen 10, 81 (1930). Wir möchten die Gelegenheit benutzen, um zu betonen, daß bisher nicht der geringste Beweis dafür erbracht worden ist, daß Cyclohexan ein „multiplanares“ System darstellt. Im Gegenteil: die röntgenographische Untersuchung der Hexahalogenadditionsprodukte an Benzol durch Hendricks u. Billicke, Am. Soc. 48, 3007 (1926) hat gezeigt, daß sie eben gebaut sind, und zu demselben Resultat haben die interessanten Versuche von Keshariah Aswath Narain Rao (Soc. 1929, 1954; Soc. 1930, 1162) geführt, aus denen hervorgeht, daß zwar Dekalin sich wie das spannungsfreie Cyclopentan verhält, also multiplanar sein muß, daß aber Cyclohexan ein ganz anderes stereochemisches Verhalten aufweist, Spannung besitzt, also sehr wohl „uniplanar“, eben sein kann. Vgl. noch Haworth, Ann. Reports 24, 98 (1927).

²⁾ Nachr. K. Ges. Wiss. Göttingen 1923, 43; Ann. Chem. 441, 1 (1925); Ber. 58, 1449 (1925); Ann. Chem. 451, 109, 182 (1926); 453, 163 (1927); 455, 123 (1927); 474, 121 (1928).

Darstellung des Oxalsäure-äthylenesters in der Kälte vornehmen, indem wir Oxalylchlorid und Äthylenglykol miteinander reagieren ließen. Auch hier entstand das erwähnte Produkt vom Schmp. 143°.

In dem von Tilitschijew beschriebenen „Isomeren“ vom Schmp. 162° vermuten wir nach unseren Versuchen das Produkt nur halbseitiger Umsetzung zwischen Oxalsäuredimethylester und Äthylenglykol, nämlich Oxalsäure-methyl-(β -oxäthyl)-ester (III).¹⁾ Wir stellten diese Verbindung auf eindeutigem Wege her, nämlich durch Umsetzung von Oxalsäure-methylesterchlorid (IV) mit Äthylenglykol und konstatierten, daß diese Verbindung einerseits in reinem Zustand bei 166° schmilzt und andererseits bei der Vakuumdestillation — unter neuerlicher Abspaltung von Methylalkohol — in den Oxalsäure-äthylenester (I) vom Schmp. 143° übergeht.

Beschreibung der Versuche

Oxalsäure-äthylenester (I)

1. 28 g Oxalsäuredimethylester²⁾ erwärmt man mit 14 g Äthylenglykol auf 200° (Graphitbad) am Rückflußkühler, der von 80° heißem Wasser durchströmt wird. (Nach dem Verlassen des Kühlers passiert das Wasser ein U-Rohr, in dessen einen Schenkel ein Thermometer eingeführt ist, das die Kühler-temperatur kontrolliert.) Der abziehende Methylalkohol wird in einem langen Glasrohr abgekühlt und in einem Meßgefäß aufgefangen. Wenn 16 ccm abdestilliert sind, läßt man erkalten und reibt mit etwas Oxalsäurediäthylester an. Schmp. 142°.

2. In analoger Weise werden 146 g Oxalsäurediäthylester und 92 g Glykol bei 200° miteinander reagieren gelassen, bis 52 ccm Alkohol abdestilliert sind. Dann wird der Rückstand

¹⁾ Wir setzen bei dieser Vermutung voraus, daß Tilitschijew überhaupt ein kristallisiertes Produkt in Händen gehabt hat und nicht etwa eine der polymeren Modifikationen des Oxalsäure-äthylenesters, über die Carothers, Arvin und Dorough kürzlich (Am. Soc. 52, 8292 (1930)) berichtet haben. Wir möchten übrigens bemerken, daß wir niemals als Primärprodukt der Synthese ein solches Polymeres, sondern stets das Monomere direkt erhalten haben.

²⁾ Darstellung nach Rising u. Stieglitz, Am. Soc. 40, 726 (1918).

mit Aceton zur Krystallisation gebracht und zweimal aus absolut trockenem Pyridin umkrystallisiert. Ausbeute gut. Schmp. 148°.

3. 25 g Oxalylchlorid werden in 100 ccm Äther gelöst und 14 g Glykol allmählich zugegeben. Nach zwölfstündigem Stehen wird mit etwa 80 ccm Aceton verdünnt und abgesaugt. Ausbeute 13 g. Aus Oxalsäurediäthylester (10 g Rohprodukt geben aus 100 g Lösungsmittel 7 g reine Substanz) oder wasserfreiem Pyridin erhält man farblose, kleine Prismen, die nach dem Absaugen mit Alkohol oder Äther nachgewaschen werden und bei 148° schmelzen. Vakuumdestillation ist von teilweiser Zersetzung begleitet, liefert aber als krystallisiertes Produkt nur Ausgangsmaterial zurück.

0,1747 g Substanz lieferten nach Verseifung mit alkoholischer Kalilauge, Fällen als Calciumoxalat und Behandlung des isolierten Niederschlages mit Schwefelsäure 0,2027 g CaSO_4 , während sich für $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}$ 0,2048 g CaSO_4 berechnen.

Oxalsäure-methyl-(β -oxäthyl)-ester (III)

12,5 g Oxalsäure-methylester-chlorid¹⁾ werden in 50 ccm Benzol mit 6,2 g Glykol bis zum Aufhören der Chlorwasserstoffentwicklung gekocht, was etwa 3 Stunden dauert. Dann wird das Benzol im Vakuum bei Zimmertemperatur entfernt und der schmierige Rückstand mit einem Gemisch von Äther und Aceton zur Krystallisation gebracht. Man erhält in guter Ausbeute kleine Krystalle, die bei 166° unter Zersetzung (Methylalkohol-Abspaltung) schmelzen und zur Analyse aus Methyläthylketon umkrystallisiert werden. Destillation einer Probe im Vakuum führt unter lebhafter Abgabe von Gasen (CH_3OH -Dampf) zum Oxalsäure-äthylenester vom Schmp. 143°, der durch Mischprobe identifiziert wurde.

0,1041 g Subst.: 0,1540 g CO_2 , 0,0474 g H_2O .

$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$	Ber. C 40,5	H 5,4
	Gef. „ 40,3	„ 5,1

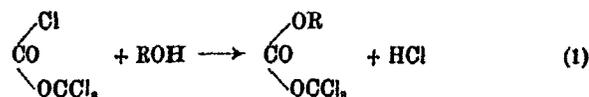
¹⁾ Anschütz, Ann. Chem. 254, 26 (1889); vgl. Scholl u. Egerer, Ann. Chem. 397, 326 (1913).

Über Einwirkung von Trichlormethylchlorcarbonat auf Phenole

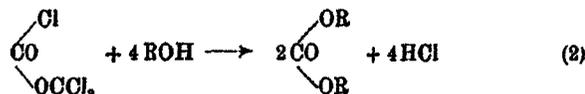
Von N. Melnikow

(Eingegangen am 20. August 1930)

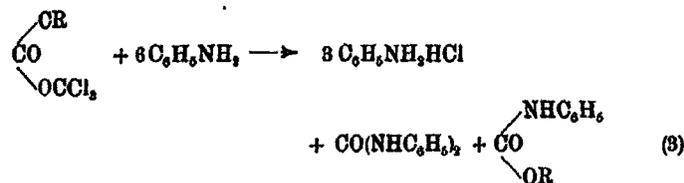
Unlängst wurde gezeigt¹⁾, daß das Trichlormethylchlorcarbonat („Diphosgen“) mit Alkoholen und Natriumphenolat nach Schema (1) reagiert, indem sein Chloranhydridatom durch die Gruppe OR unter Bildung von Trichlormethylalkylcarbonaten ersetzt wird.



Bei Verwendung eines Überschusses an Alkoholen oder Natriumphenolat reagiert das „Diphosgen“ unter Bildung normaler Carbonate^{1) 2)} (2).



Alkyltrichlormethylcarbonate haben die Fähigkeit, bei einigen Reaktionen die Gruppe OCCl₂ unter Bildung von Phosgen und Chlorwasserstoff abzuspalten. So reagieren z. B. die Alkyltrichlormethylcarbonate mit Anilin nach Schema (3)



¹⁾ W. Nekrassow u. N. Melnikow, dies. Journ. [2] 126, 81—96 (1930).

²⁾ Hentschel, dies. Journ. [2] 36, 99, 209, 305 (1887).

unter Bildung von Diphenylharnstoff, Phenylcarbaminsäurealkylester und Anilinchlorhydrat.

Wir haben zwar mit „Diphosgen“ bereits einige Alkohole und Natriumphenolat reagieren lassen. Es schien aber interessant, das Verhalten der anderen Phenole zum „Diphosgen“ zu untersuchen, da substituierte Phenole manchmal anders reagieren, als das Phenol selbst. Verwendet wurden p-Kresol, β -Naphthol, p-Nitrophenol, p-Chlorphenol und Hydrochinon.

In allen Fällen wurden molekulare Mengen der Alkali-phenolate in wäßriger Lösung mit „Diphosgen“ zusammengebracht, und zwar das eine Mal ein Mol auf ein Mol, das andere Mal auf ein Molekül „Diphosgen“ 4 Moleküle Phenol. Die Reaktion wurde unter denselben Bedingungen, wie sie in dem vorhergehenden Aufsatz beschrieben sind, durchgeführt. Dabei zeigte es sich, daß im ersten Teil die Reaktion ebenso vor sich geht wie mit Alkoholen, d. h. es bilden sich Alkyltrichlormethylcarbonate (nach Schema 1) in verhältnismäßig guter Ausbeute. Im zweiten Fall geht die Reaktion nach Schema (2) vor sich unter Bildung von Dialkylcarbonaten.

Mit Hydrochinon verläuft die Reaktion anscheinend nach demselben Schema unter Bildung von Hydrochinonhexachlor-dimethylbiscarbonat, $\text{CCl}_3\text{COOC}_6\text{H}_4\text{OCOCCl}_3$, farblose Kristalle, die bei ungefähr 160° unter Zersetzung schmelzen.

Die nach Schema (1) erhaltenen Alkyltrichlormethylcarbonate wurden mit Anilin umgesetzt, wobei auch in diesen Fällen die Reaktion unter Bildung von entsprechendem Phenylcarbaminsäurealkylester, Diphenylharnstoff und Chlorwasserstoffanilin nach Schema (3) vor sich ging.

Somit verläuft in den untersuchten Fällen die Reaktion zwischen „Diphosgen“ und Natriumphenolaten bei Überschuß des ersteren nach Schema (1), bei Überschuß des Phenolats nach Schema (2), und die gewonnenen Alkyltrichlormethylcarbonate reagieren mit Anilin nach Schema (3).

Beschreibung der Versuche

1. „Diphosgen“ und p-Kresol

a) Zu 30 g frischdestillierten „Diphosgen“ (vom Sdp. 127° bei 757 mm) wurde unter beständigem Umrühren und Ab-

kühlen die Lösung von 16,2 g p-Kresol in 75 ccm 2n-NaOH zugefügt.

Es zeigte sich schwache Erwärmung und die Abscheidung eines Niederschlages. Nach 15 Minuten langem Umrühren wurde der Niederschlag filtriert, mit Wasser gewaschen und auf Ton abgepreßt. Das Produkt wurde im Vakuum destilliert und dann dreimal aus Äther umkrystallisiert; Ausbeute gegen 16 g. Schneeweiße Krystalle vom Schmp. 47° und Sdp.₁₀ 162°.

0,2122 g Subst.: 0,8128 g CO₂, 0,051 g H₂O. — 0,2947, 0,0982 g Subst.: 32,9, 10,9 ccm 0,1n-AgNO₃. — 0,1919 g Campher und 0,0155 g Subst.: $\lambda = 21^\circ$.

C ₉ H ₇ O ₃ Cl ₃	Ber. C 40,08	H 2,82	Cl 39,47	M 289,44
	Gef. „ 40,20	„ 2,7	„ 39,59, 39,81	„ 291,01

b) Zu einer Lösung von 10,9 g p-Kresol in 50 ccm 2n-NaOH wurde unter beständigem Umrühren und Abkühlen 5 g „Diphosgen“ zugefügt. Nach 15 Minuten wurde der erhaltene Niederschlag filtriert, mit Wasser gewaschen und zweimal aus Alkohol umkrystallisiert; Schmp. 114°. [Bender¹⁾ gibt für Ditolylicarbon den Schmp. von 115° an.]

0,2001 g Campher und 0,0186 g Subst.: $\lambda = 16^\circ$.

C ₁₂ H ₁₄ O ₃	Ber. M 242,192	Gef. M 232,2
--	----------------	--------------

2. „Diphosgen“ und β -Naphthol

Zu 20 g „Diphosgen“ wurde unter denselben Bedingungen eine Lösung von 14,4 g β -Naphthol in 50 ccm 2n-NaOH zugefügt.

Der Niederschlag wurde filtriert, mit Wasser gewaschen, auf Ton abgepreßt und dreimal aus Äther umkrystallisiert; Ausbeute ungefähr 18 g. Weiße Krystalle vom Schmp. 128°.

0,3112 g Subst.: 0,5363 g CO₂, 0,675 g H₂O. — 0,1528 g Subst.: 0,2131 g AgCl.

C ₁₃ H ₇ O ₃ Cl ₃	Ber. C 47,14	H 2,31	Cl 34,83
	Gef. „ 47,0	„ 2,43	„ 34,50

Zu einer Lösung von 14,4 g β -Naphthol in 15 ccm 2n-NaOH wurde unter Umrühren 5 g „Diphosgen“ gegeben, der Niederschlag wurde filtriert, mit Wasser gewaschen und zweimal aus

¹⁾ Bender, Ber. 19, 2268 (1886).

Alkohol umkrystallisiert; Ausbeute ungefähr 10 g. Schmp. 175°. Allem Anschein nach β -Naphtylcarbonat.¹⁾

3. „Diphosgen und p-Chlorphenol“

Die Reaktion wurde mit 30 g „Diphosgen“ und einer Lösung von 12,8 g Chlorphenol in 50 ccm 2n-Ätznatron wie unter 1a) durchgeführt. Schneeweiße Krystalle vom Schmp. 109°.

0,4120 g Subst.: 0,5027 g CO₂, 0,0556 g H₂O. — 0,2010 g Subst.: 0,2953 g AgCl.

C ₆ H ₄ O ₂ Cl ₂	Ber. C 33,12	H 1,39	Cl 48,92
	Gef. „ 33,28	„ 1,51	„ 48,65

Zu einer Lösung von 12,8 g Chlorphenol in 50 ccm 2n-Ätznatron wurde 5 g „Diphosgen“ zugefügt. Nach 15 Minuten langem Umrühren wurde der abgeschiedene Niederschlag wie unter 1b) beschrieben, aufgearbeitet.

Der Schmelzpunkt des Carbonats lag bei 147° [nach Barel²⁾ 144—145°].

0,2312, 0,2282 g Subst.: 0,2851, 0,2256 g AgCl.

C ₁₂ H ₈ O ₂ Cl ₂	Ber. Cl 25,06	Gef. Cl 25,15, 25,0
---	---------------	---------------------

4. „Diphosgen und p-Nitrophenol“

Zu 10 g frischdestillierten „Diphosgen“ wurde unter fortwährendem Umrühren eine Lösung von 7 g Nitrophenol in 50 ccm Ätznatron (2n) gegeben. Reaktionsverlauf und Aufarbeitung wie unter 1a); Ausbeute etwa 10 g. Weiße Krystalle mit einer schwachgelblichen Nuance, Schmp. 132°.

0,4351 g Subst.: 0,5107 g CO₂, 0,0593 g H₂O. — 0,2112 g Subst.: 0,2996 g AgCl. — 0,3515 g Subst.: 13,95 ccm N (18°, 733 mm).

C ₆ H ₄ O ₂ NO ₂	Ber. C 31,94	H 1,34	Cl 35,41	N 4,66
	Gef. „ 32,01	„ 1,50	„ 35,09	„ 4,50

5. 4-Tolyltrichlormethylcarbonat und Anilin

Eine Lösung von 13,5 g Tolyltrichlormethylcarbonat in 100 ccm Äther wurde mit einer Lösung von 27 g Anilin in 100 ccm Äther versetzt.

¹⁾ Einhorn, Holland, Ann. Chem. 301, 113, 115 (1897).

²⁾ Barel u. Morel, Bl. [8] 21, 724 (1899).

Es zeigte sich starke Erwärmung und Abscheidung eines erheblichen Niederschlages von Diphenylharnstoff. Nach einer Stunde wurde der Niederschlag (10,5 g) filtriert und mit Wasser gewaschen; Schmp. 234°.

Das ätherische Filtrat hinterließ beim Eindampfen ungefähr 10 g einer Substanz, die nach zweimaligem Krystallisieren aus Alkohol bei 114° schmolz, in Übereinstimmung mit der Angabe in der Literatur.¹⁾

0,2082 g Subst.: 11,28 ccm N (12°, 788 mm).

$C_{14}H_{13}O_2N$ Ber. N 6,17 Gef. N 6,3

6. β -Naphthyltrichlormethylcarbonat und Anilin

Zu 6 g β - $C_8H_7OCOCCl_3$, in 100 ccm Äther gelöst, wurden 10 g Anilin in 50 ccm Äther zugefügt.

Die Reaktion verläuft sehr stürmisch und es bildet sich rasch ein weißer Niederschlag; er wird nach einer Stunde filtriert und mit Wasser und Äther gewaschen. Man erhält ungefähr 3 g Diphenylharnstoff.

Das Filtrat hinterließ nach dem Abdunsten des Äthers ungefähr 2 g Substanz, die nach zwei Krystallisationen aus Alkohol bei 154° schmolz. [In der Literatur wird für Phenylcarbaminsäure- β -naphthylester der Schmp. 155° angegeben.²⁾

0,8211 g Subst.: 15,5 ccm N (16°, 782 mm).

$C_{17}H_{15}O_2N$ Ber. N 5,32 Gef. N 5,50

7. 4-Chlorphenyltrichlormethylcarbonat und Anilin

Zur Lösung von 7,2 g 4-Chlorphenyltrichlormethylcarbonat in 100 ccm Äther wurde eine Lösung von 14 g Anilin in 50 ccm Äther hinzugefügt.

Der Niederschlag enthält etwa 5 g Diphenylharnstoff.

Der Äther hinterließ ungefähr 5 g Phenylcarbaminsäure-4-chlorphenylester vom Schmp. 137—138° aus Alkohol.³⁾

0,2832 g Subst.: 14,15 ccm N (18°, 790 mm).

$C_{13}H_{10}O_2NCl$ Ber. N 5,66 Gef. N 5,71

¹⁾ Leuckart, dies. Journ. [2] 41, 319 (1890).

²⁾ Leuckart u. Schmidt, Ber. 18, 2340 (1885); Snape, Ber. 18, 243 (1885).

³⁾ Hantzsch u. Mal, Ber. 28, 979 (1895).

8. 4-Nitrophenyltrichlormethylcarbonat und Anilin

Zu einer Lösung von 7,5 g 4-Nitrophenyltrichlormethylcarbonat in 100 ccm Äther wurde eine Lösung von 14 g Anilin in 50 ccm Äther zugefügt.

Die von dem Niederschlag abfiltrierte ätherische Lösung hinterließ etwa 5 g Phenylcarbaminsäurenitrophenylester vom Schmp. 147° (aus Alkohol).¹⁾

0,1516 g Subst.: 14,01 ccm N (15°, 736 mm).

$C_{15}H_{10}O_4N_2$ Ber. N 10,86 Gef. N 10,65

Es erscheint interessant, daß bei der Umsetzung von „Diphosgen“ und Phenolen das angewandte Alkali eine gewisse Bedeutung hat. Die Natriumphenolate geben größere Ausbeuten und reinere Produkte, während sich mit Kaliumphenolaten neben Trichlormethylcarbonaten normale Carbonate bilden.

Die Arbeit wird fortgesetzt.

¹⁾ Busch, Blume u. Lange, dies. Journ. [2] 79, 534 (1998).

Mitteilung aus dem Laboratorium für organische Chemie der Universität
Jassy

Die Einwirkung der Senföle auf Oxime¹⁾

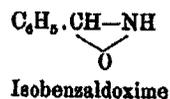
Von An. Obregia und C. V. Gheorghiu

(Eingegangen am 29. August 1930)

Das sehr ausführliche Studium der Einwirkung der den Senfölen entsprechenden Sauerstoffverbindungen (Isocyanate) auf Oxime ist hauptsächlich H. Goldschmidt²⁾ zu danken, der zuerst diese Reaktion untersucht hat.

Er fand, daß die Isocyanate mit Oximen nach Art der Hydroxylverbindungen reagieren, indem sie Additionsprodukte: Phenylcarbaminsäureester der Oxime (Carbanilidooxime) bilden.

Goldschmidts Untersuchungen haben bekanntlich zu sehr wichtigen Ergebnissen geführt. Es sei nur daran erinnert, daß er mit Hilfe der Isocyanateinwirkung auf Oxime bewiesen hat, daß die Isomerie der beiden Benzaloxime und allgemein der Aldoxime nicht strukturell begründet ist³⁾, wie das Beckmann⁴⁾ den Formeln



entsprechend vermutet hatte.

Goldschmidt hat schon zu Beginn seiner Arbeiten angenommen, daß im Falle der Oxime eine stereochemische Isomerie noch unbekannter Art vorliegt.

Daß es sich hierbei in der Tat um Stereoisomerie handelt und welcher Art diese ist, hat bekanntlich die geniale Hypo-

¹⁾ Der gleiche Gegenstand in verkürzter und veränderter Form hat dem einen von uns (G.) zur Erlangung der Doktorwürde gedient.

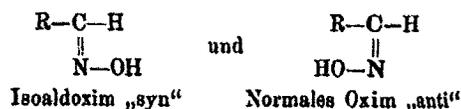
²⁾ H. Goldschmidt, Zur Kenntnis der Oxime, Ber. 22, 3101 (1889).

³⁾ Ber. 22, 3113 (1889).

⁴⁾ Ber. 22, 1531 (1889).

these von Hantzsch und Werner¹⁾ (Die Grundlage der Stereoisomerie der Stickstoffverbindungen) endgültig bewiesen.

Die Isomerie in der Klasse der Oxime wurde dadurch im Sinne der beiden stereochemischen Konfigurationen ge- deutet:



Was die Konfigurationsbestimmung der Aldoxime anbe- langt, hat Goldschmidt bei Fortsetzung seiner Arbeit die experimentelle Bestätigung für die schon früher von Hantzsch und Werner ausgesprochene Ansicht geben können, daß bei den Isoaldoximen, die unter Wasserabspaltung Nitrile geben, die reagierenden H und OH sich in korrespondierender Stelle (größerer Annäherung), also in Syn-Konfiguration befinden.

H. Goldschmidt zeigte, daß die Phenylcarbaminsäure- ester der Isoaldoxime sich in der Tat mit viel größerer Leich- tigkeit zersetzen als die den normalen Oximen entsprechenden Produkte. Sonach befinden sich die beiden Gruppen, die mit- einander reagieren ($-\text{H}$ und $-\text{O.CO.NH.C}_6\text{H}_5$) bei den Deri- vaten der Isoaldoxime in größerer Annäherung (also Syn- Konfiguration) als bei den normalen Oximen (Anti-Konfigu- ration).

Zu ganz gleichen Ergebnissen führte bekanntlich die noch sicherere Konfigurationsbestimmungsmethode von Hantzsch mit Hilfe der Acetylderivate.

Während die soeben genannte Reaktion mit Isocyanaten genügend erforscht worden ist, sind unsere Kenntnisse über die Einwirkung der entsprechenden sulfurierten Produkte — der Senföle (Isothiocyanate) — auf die Oxime bisher sehr be- grenzt geblieben.

Bekanntlich aber zeigen die schwefelhaltigen Verbindungen kein ganz analoges Verhalten wie die entsprechenden Sauer- stoffverbindungen.

¹⁾ Über räumliche Anordnung der Atome in stickstoffhaltigen Mole- külen, Ber. 23, 11 (1890).

Selbst die Isothiocyanate (Senföle) reagieren oft anders als die Isocyanaten.

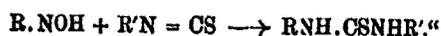
Es sei z. B. an das verschiedenartige Verhalten der Isocyanate und Senföle gegen Hydrazone erinnert.¹⁾

Somit war gewiß von Interesse, auch bei der Einwirkung der Senföle auf Oxime, die eventuellen Analogien sowie Verschiedenheiten im Vergleich mit den Isocyanaten kennen zu lernen.

Unsere Kenntnisse über die Einwirkung der Senföle auf Oxime beschränken sich bis jetzt auf einige Angaben, die man in der Arbeit von Br. Pawlewski²⁾: „Kondensation der Oxime mit Senfölen“ findet.

In einer älteren Mitteilung von W. R. Orndorff und Richmond³⁾: „Phenylsenföle als Reagens zur Entdeckung alkoholischer Hydroxylgruppen“, die auch den Zweck verfolgte, festzustellen, ob Senföle nicht ebenso zum Nachweis des Oximcharakters benutzt werden können⁴⁾, findet man in dieser Beziehung keine Angaben.

In seiner Arbeit zeigte B. Pawlewski⁵⁾, „daß die Oxime leicht mit den Senfölen reagieren, daß die Reaktion im allgemeinen heftig unter Bildung von harzartigen öligen Produkten, die sich nicht näher untersuchen lassen, verläuft“. In mit Benzol oder mit Toluol verdünnten Lösungen erhielt er „bei gewöhnlicher Temperatur nach längerer Zeit beständige Körper, die die Zusammensetzung der Thiourethane besitzen. Die Reaktion findet nach folgendem Schema statt:



„Der Mechanismus der Reaktion ist wohl komplizierter: Außer der Umgruppierung und einer Reduktion findet auch eine Ausscheidung von Schwefel und die Bildung anderer fester, sogar schwefelfreier Produkte statt“ . . . „Die Reaktionsprodukte sind einesteils wahre Thioharnstoffe, andererseits unter-

¹⁾ A. Arnold, Ber. 30, 1015 (1897).

²⁾ Ber. 37, 158 (1904).

³⁾ Ann. chem. Journ. 22, 458 (1899); Chem. Zentralbl. 1900, I, 289.

⁴⁾ Die Originalarbeit stand nicht zur Verfügung.

⁵⁾ Zuerst in: „Dzin. IX: Zjafdn przyrodn polsc“, Krakau, veröffentlicht.

scheiden sie sich in ihren Eigenschaften derartig von ihnen, daß man die Möglichkeit eines stereoisomeren oder eines tautomeren Baues vermuten muß.“

Pawlewski wies weiter darauf hin, daß „diese Fragen nur durch äußerst genaue Versuche aufgeklärt werden können“. Er hat die Einwirkung des Phenylsenföls, sowie des ortho- und para-Tolylsenföls auf Benzaldoxime (α und β) und auf ein Ketoxim — das Campheroxim — untersucht.

Bei der Einwirkung des Phenylsenföls auf Benzaldoxime (α und β) hat er als Reaktionsprodukte nur Thiocarbanilid, das er durch Analyse identifizierte, außerdem Krystalle von Schwefel erhalten. Bei der Einwirkung des o-Tolylsenföls auf Benzaldoxim (ohne Angabe des Isomeren) erhielt er eine ölige Flüssigkeit, aus welcher eine krystallinische Substanz vom Schmp. 166—168° isoliert wurde, die er als den Phenyl-o-tolylsulfoharnstoff ansah, obgleich sie mit der bekannten Verbindung dieser Konstitution vom Schmp. 139° nicht identisch war, die schon früher durch G. Staats¹⁾ direkt aus Anilin und o-Tolylsenföl dargestellt worden war. „Die Temperaturdifferenz von 28° beim Schmelzpunkt“, schob Pawlewski „Verunreinigungen oder falschen Beobachtungen“ zu und machte die Annahme einer Stereoisomerie oder Tautomerie bei diesen sowie bei anderen von ihm erhaltenen Verbindungen.

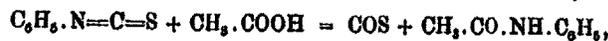
Bei der Einwirkung von p-Tolylsenföl auf Benzaldoxim (in Benzol gelöst) wurde nach 2 Wochen neben Schwefel ein krystallines Produkt vom Schmp. 176—178° erhalten, dem Pawlewski die Konstitution: (p)-CH₃.C₆H₄NH.CS.NH.C₆H₅ zuschrieb, obgleich es mit dem, von G. Staats dargestellten Phenyl-p-tolylthioharnstoff nicht identisch war. Außer den eben zitierten Angaben von Pawlewski besitzen wir, unseres Wissens, keine anderen Kenntnisse über die Senföleinwirkung auf Oxime.

Wie man aus jener Arbeit ersieht, ist die Einwirkung der Senföle auf Oxime eine recht komplizierte Reaktion; und da über den Verlauf derselben sich daraus kein klares Bild ersehen läßt, war eine eingehende Erforschung jener Einwirkung wünschenswert.

¹⁾ Ber. 13, 137 (1880).

Die Anregung, ein erneuertes Studium dieser Einwirkung in Angriff zu nehmen, war auch dadurch gegeben, daß eine vergleichende Betrachtung der Carbonsäuren mit den Oximen, die auch Säurecharakter aufweisen, zu dem Gedanken führte, daß auch in dem Verhalten gegenüber Senfölen in beiden Fällen vielleicht, wenigstens teilweise, Analogien zu treffen wären.

Die Senföle reagieren bekanntlich mit Carbonsäuren, indem sie beim Erwärmen Kohlenoxysulfid und Anilide¹⁾ bilden:



eine Reaktion, die übrigens in entsprechender Weise (CO_2 anstatt COS) auch bei Isocyanaten eintritt.

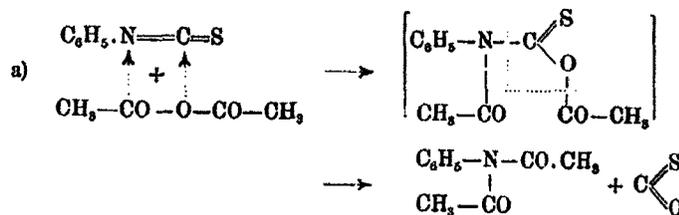
Einige Versuche zeigten in der Tat, daß beim Erhitzen von Phenylsenföle mit α -Benzaloxim eine reichliche Gasentwicklung eintritt, die sich als Kohlenoxysulfid nachweisen ließ.

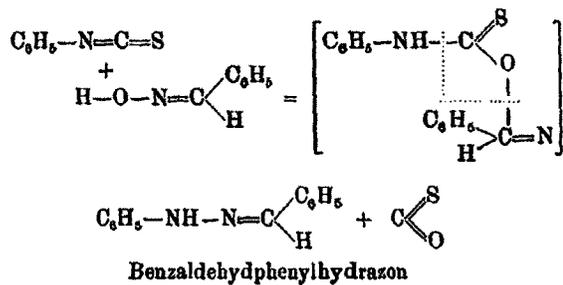
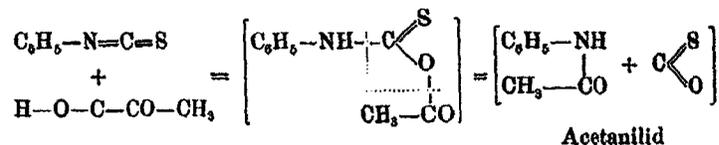
Die Vermutung einer Analogie war dadurch um so mehr gegeben. Wie im Falle der Carbonsäuren ($\text{CH}_3\cdot\text{COOH}$) bei der Einwirkung auf Senföle neben COS sich Anilide bilden, würden im Falle der Aldoxime, anstatt Anilide, in entsprechender Weise Hydrazone neben COS entstehen müssen.

In beiden Fällen würden sich wohl in erster Linie Additionsprodukte²⁾ bilden, die sich von selbst folgendermaßen zersetzen würden:

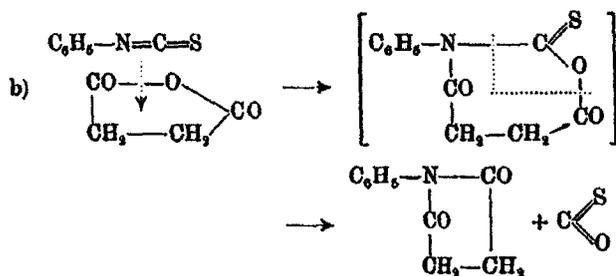
¹⁾ A. W. Hofmann, Ber. 3, 771 (1870); Werner, Soc. 59, 548 (1891); F. Crafft u. Karstens, Ber. 25, 458 (1892); Percy Kay, Ber. 26, 2848 (1893).

²⁾ Die Senföleinwirkung auf Anhydride (einbasischer sowie zwei-basischer Säuren), die ebenfalls unter Kohlenoxysulfidentwicklung zu diacylierten Amidon, bzw. substituierten Imiden führten, findet höchst-wahrscheinlich auch unter Zwischenbildung einer Additionsverbindung statt, und ist demnach ähnlich der Einwirkung auf freien Säuren:

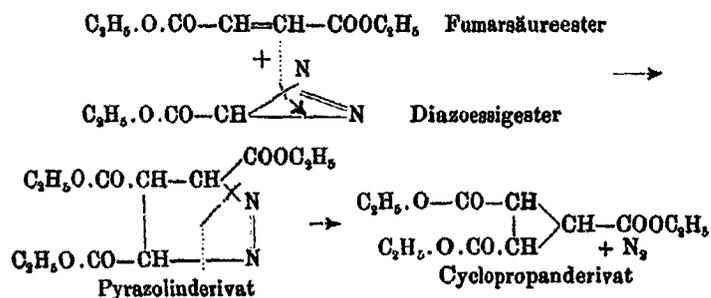




Diese Analogie wäre gewiß auch für die Isocyanate denkbar. Obschon aus der sehr ausführlich studierten Einwirkung der letzteren auf Oxime keine Ähnlichkeit mit der Einwirkung auf Carbonsäuren hervorgeht, war doch auf Grund des nicht



Letzte Reaktion würde demnach z. B. ähnlich der Einwirkung von Diazoessigestern auf α, β -ungesättigten Säuren verlaufen:



immer analogen Verhaltens sulfurierter Verbindungen vorderhand nicht ausgeschlossen, daß bei Senfölen die Einwirkung, wenigstens auch nicht teilweise, im Sinne genannter Analogie verlaufen könnte.

Wie aus der vorliegenden Arbeit zu sehen sein wird, tritt diese Vermutung aber auch bei Senfölen nicht ein.

Unter ihren Einwirkungsprodukten auf Oxime wurden niemals Hydrazone und ebensowenig etwa Additionsprodukte der letzteren mit Senfölen¹⁾ wahrgenommen. Die Einwirkung der Senföle auf Oxime findet in ganz anderer Weise wie auf Säuren statt. Eine nähere vergleichende Untersuchung beider Vorgänge werden wir eventuell noch durchführen.

Im Verlauf unserer Arbeit haben wir hauptsächlich die Einwirkung von Phenylsenfölen, *o*- und *p*-Tolylsenfölen, auf α - und β -Benzaldoxim, Acetaldoxim, Oenanthaldoxim, Salicylaldoxim, α - und β -Anisaldoxim, α - und β -Furfuraldoxim sowie Acetoxim, Methyläthylketoxim, Diäthylketoxim, Methylpropylketoxim, Methylisobutylketoxim, Acetophenonoxim, Resacetophenonoxim und Methyl-*p*-tolylketoxim untersucht.²⁾

Es wurde ebenfalls die Einwirkung auf einige Isonitrosoketone (Diacetylmonoxim, α - und β -Benzilmonoxim), auf Isonitrosolävulinsäure, Benzhydroxamsäure sowie auf ein Dioxim (Dimethylglyoxim) studiert.

Die Reaktion ist sowohl bei gewöhnlicher, wie bei erhöhter Temperatur, mit oder ohne Lösungsmittel, erforscht worden.

Die Arbeitsbedingungen sind teils denjenigen von Goldschmidt bei der Reaktion mit Phenylisocyanat, teils denjenigen von Pawlewski angenähert.

Es wurden auch andere Reaktionsbedingungen, wie die Einwirkung in zugeschmolzenem Rohr, in alkoholisch-alkalischer Lösung usw. benützt.

Aus vorliegender Untersuchung hat sich ergeben, daß die Einwirkung der Senföle auf Oxime im allgemeinen weniger heftig ist als die der Isocyanate. So ist die Reaktion zwischen

¹⁾ Arnold, Ber. 30, 1017 (1897).

²⁾ Wir berücksichtigen, die Untersuchung auch auf stereoisomere Ketoxime auszudehnen.

aromatischen Aldoximen und Senfölen niemals mit spontaner Temperaturerhöhung verbunden, im Gegensatz zu der mit Isocyanaten, wie sie H. Goldschmidt fand.¹⁾

Von den untersuchten aliphatischen Aldoximen tritt nur bei Acetaldoxim die Einwirkung von Phenylsenfölen unter spontaner Selbsterwärmung ein.

Beim Erwärmen ohne Verdünnungsmitteln findet die Einwirkung, bei in Reaktion tretenden Oximen, mit Heftigkeit statt.

Im Gegensatz zu den Isocyanaten ist die Einwirkung der Senföle auf Oxime auch weniger allgemein.

Während das Phenylisocyanat mit α -Isonitrosoketonen und Glyoximen (Methylpropylglyoxim, α -, β - und γ -Benzildioxime²⁾ reagiert, tritt zwischen Phenylsenfölen und α - und β -Benzilmonoxim, Diacetylmonoxim und Dimethylglyoxim weder in der Kälte, noch bei direktem Erwärmen oder in Gegenwart von Verdünnungsmitteln eine Einwirkung ein.

Desgleichen tritt keine Einwirkung mit Isonitrosolävulin säure und Benzhydroxamsäure sowie mit Tetramethyldiamidobenzophenoxim ein.

Bei hydroxylierten Oximen, wie Salicylaldoxim und Resacetophenonoxim, reagieren die Senföle bloß mit der Oximgruppe, im Gegensatz zu den Isocyanaten, die mit beiden funktionellen Gruppen in Reaktion treten.³⁾

Dieses Verhalten der Senföle entspricht der Tatsache, daß sie im allgemeinen mit phenolartigen Hydroxylen schwer oder gar nicht reagieren.⁴⁾

Was den Verlauf der Einwirkung der Senföle auf Oxime anbelangt, ist derselbe, sowohl für Aldoximen wie für Ketoximen in erster Phase derjenigen von H. Goldschmidt studierten Einwirkung der Isocyanate analog.

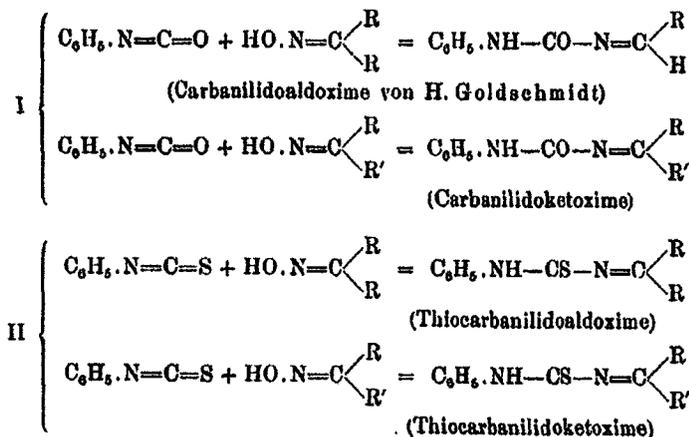
Es bilden sich zuerst ganz ähnlich konstituierte Additionsprodukte:

¹⁾ A. a. O.

²⁾ H. Goldschmidt, Ber. 22, 3108, 3111 (1889).

³⁾ Ber. 22, 3102 (1889).

⁴⁾ H. L. Snape: Über einige Phenylthiocarbaminsäureäther. Journ. Chem. Soc. 69, 90–101 (1896); Ber. 29, 177 (1896).



Während aber die mit Isocyanaten sich bildenden Additionsprodukte (I) beständig sind und isoliert werden konnten, sind die entsprechenden Senföladitionsprodukte der Oxime (Thiocarbanilidoxime) ganz unbeständig und als solche nicht isolierbar.

Diese zuerst entstehenden Additionsprodukte erleiden sofort eine weniger oder mehr komplizierte Umwandlung (je nachdem die Einwirkung auf Ketoxime oder Aldoxime erfolgt). Diese besteht hauptsächlich in einer Selbstzersetzung der Aldoximadditionsprodukte und einer Autoxydation der Ketoximadditionsprodukte. Nebenbei treten in beiden Fällen auch sekundäre Vorgänge ein.

Über den Verlauf dieser Umwandlungen wird im folgenden näher berichtet.

I. Die Einwirkung der Senföle auf Ketoxime

Da die Einwirkung der Senföle auf Ketoxime die einfachere ist, wollen wir sie zuerst betrachten. Diese Einwirkung findet teilweise in verschiedener Weise statt, je nachdem man bei gewöhnlicher oder bei erhöhter Temperatur arbeitet.

a) Einwirkung bei gewöhnlicher Temperatur

Die mit den Ketoximen sich intermediär bildenden Additionsprodukte wandeln sich in schwefelfreie Substanzen um,

die mit den Carbanilidketoximen von Goldschmidt identisch sind.

Daneben haben wir immer Schwefel und unter gewissen Bedingungen auch Thioschwefelsäure als Alkalisalz isoliert.

Die Bildung von Carbanilidverbindungen bei der Umsetzung mit Senfölen kann wohl einem Autoxydationsprozeß zugeschrieben werden. Der Einfluß der Luft ist, wie im experimentellen Teil gezeigt wird, genau nachgewiesen.

Man kennt zahlreiche Fälle von Autoxydationen bei sulfurierten organischen Verbindungen.

So haben unter anderen H. Berthoud¹⁾, Billeter²⁾, M. Delépine³⁾ die Autoxydation vieler Thionverbindungen, wie z. B. der aliphatisch bisubstituierten Thiurethane, der neutralen Ester der Thionthiolcarbonsäure und der Dialkylthiocarbaminsäure untersucht, die sich zu den entsprechenden Sauerstoffverbindungen umwandeln.

Diese Autoxydationsprozesse sind zuweilen — immer bei Verbindungen, die den Schwefel doppelt an Kohlenstoff gebunden enthalten (Thionverbindungen) — von Oxyluminescenz und von nebelartigen Erscheinungen begleitet.

Solche Erscheinungen wurden bei Umsetzung der Senföle mit Ketoximen nicht beobachtet. Autoxydationen treten bekanntlich auch sehr oft schon an der Luft bei mercaptanartigen Verbindungen ein.⁴⁾

Was den Mechanismus der Autoxydation bei SenföladDITIONSprodukten betrifft, so wäre es möglich, daß er dem von O. Billeter⁵⁾ und M. Delépine⁶⁾ bei den genannten Substanzen studierten Prozesse analog sei.

¹⁾ H. Berthoud, Autoxydation des thiouretanes aliphatiques bisubstitués, Thèse, Neuchâtel 1905.

²⁾ O. Billeter, Über die Autoxydation der Dialkylthiocarbaminsäureester, Ber. 43, 1854 (1910).

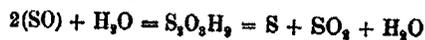
³⁾ M. Delépine, Sur quelques composés organiques spontanément oxydables avec phosphorescence, Bull. soc. chim 7, 404, 722 (1910); 9, 901 bis 904 (1911); 11, 576 (1912); 31, 762 (1922).

⁴⁾ Schon die einfachen Mercaptane oxydieren sich an der Luft.

⁵⁾ O. Billeter, a. a. O.; Sur l'autoxydation de quelques dérivés de l'acide thionecarbamique, Helv. chim. Acta I, 167 (1918).

⁶⁾ A. a. O.; Sur l'autoxydation des composés sulfurés organiques, Bull. soc. chim. 31, 762 (1922).

Man würde somit die Carbanilidoverbindung und das hypothetische SO erhalten, aus dessen weiterer Umwandlung sich die Schwefelausscheidung erklären würde:



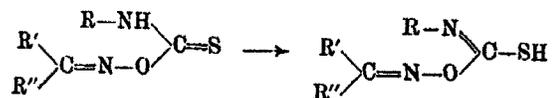
Diese Peroxyd-Autoxydationshypothese bezieht sich wohl nur auf Thionverbindungen.

Für die Verbindungen, welche ein an Stickstoff gebundenes bewegliches Wasserstoffatom besitzen, für die man auch die tautomere Form in Erwägung ziehen könnte, hat Billeter¹⁾ sogar auf die Abwesenheit von Autoxydabilität und Phosphoreszenz hingewiesen.

Nun, gerade diese tautomere mercaptanartige Form können unsere Senföladitionsprodukte aufweisen.

Wie im experimentellen Teil dargelegt, sind doch diese Additionsprodukte auch Oxydabel, obschon in der Tat nicht phosphoreszenzfähig.

Für den Verlauf der Autoxydation dieser unbeständigen Senföladitionsprodukte darf man gewiß gerade den Umstand nicht außer acht lassen, daß sie tautomer mercaptanartig reagieren können:



und daß diese Thiolverbindungen eine sehr ausgeprägte Oxydationsneigung besitzen.²⁾

Bei dieser Oxydation, die übrigens nicht immer spontan verläuft, resultieren bekanntlich Disulfide, die oft so wenig stabil sind, daß sie nicht isoliert werden können.

In dieser Beziehung ist z. B. zu erwähnen, daß Maly³⁾ bei der Oxydation von Thioharnstoff in neutraler Lösung mit Kaliumpermanganat Harnstoff erhalten hat.

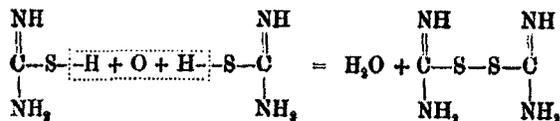
In saurer Lösung (bei Gegenwart von Salpeter- oder Oxalsäure) hat er ein Disulfid als schwerlösliches Nitrat oder

¹⁾ Helv. chim. Acta I, 188 (1918).

²⁾ Bekanntlich oxydieren sich auch die einfachen Mercaptane schon langsam an der Luft.

³⁾ R. Maly, Einfache Umwandlung von Thioharnstoff in Harnstoff, Monatsh. 11, 277 (1890).

Oxalat erhalten, dessen Bildung nur durch die Annahme der tautomeren Form des Thioharnstoffs zu erklären war:

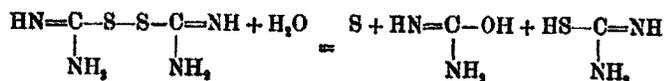


Dieselben Salze des Disulfids (Carboamidoimidodisulfids) hat auch Storch¹⁾ erhalten. Er betonte, daß „dieses Disulfid nur in Verbindung mit stärkeren Säuren halbwegs beständig ist. Die freie Basis oder die Salze mit schwächeren Säuren, erleiden sehr bald einen Zerfall, wie man ihn bei Disulfiden organischen Körpern antrifft. Während jedoch die Disulfide der aliphatischen Reihe erst bei erhöhter Temperatur (z. B. Destillation) Zersetzung unter Abscheidung von Schwefel erfahren, zeigt obengenanntes Disulfid in wäßriger Lösung dieses Verhalten schon bei Zimmertemperatur“.

Es ist somit durch die Arbeiten von Maly wie auch von Storch nachgewiesen, daß sich durch Oxydation von Thioharnstoff in saurer Lösung ein unbeständiges Disulfid bildet, das als Nitrat oder Oxalat isoliert werden kann.

Daß auch bei Abwesenheit von Säuren (z. B. Oxydation des Thioharnstoffs mit KMnO_4) die Bildung desselben Disulfids (Carboamidoimidodisulfid) anzunehmen ist, und daß es das Zwischenprodukt in der Umwandlung von Thioharnstoff in Harnstoff darstellt, haben E. Fromm und R. Heyder²⁾ gezeigt. Sie geben auch an:

„Auch in diesem Falle³⁾ dürfte der Thioharnstoff zuerst in Carboamidoimidodisulfid übergeführt werden. In diesem Falle findet aber die Base keine Säure, um sich mit ihr zu einem beständigen Salze zu verbinden und zerfällt daher sofort hydrolytisch:



Der nach dieser Gleichung zurückgebildete Thioharnstoff

¹⁾ Storch, Monatsch. 470, 452 (1890).

²⁾ Ber. 42, 3804 (1909).

³⁾ Oxydation von Thioharnstoff mit KMnO_4 (Malys Versuche).

wird natürlich sofort von KMnO_4 oxydiert und das Oxydationsprodukt abermals gespalten.“

Disulfide hat auch Hector¹⁾ bei der Oxydation von aliphatischen Thioharnstoffen durch H_2O_2 in saurer Lösung, wie z. B. Allyl-formamidindisulfid aus Allylthioharnstoff (Thiosinamin) erhalten.

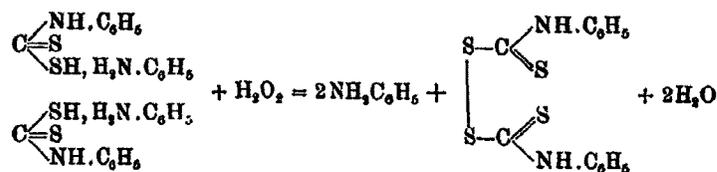
„Dagegen sind — wie Fromm und Heyder²⁾ betonen —, alle Versuche, Arylthioharnstoffe zu ihren Disulfiden zu oxydieren, ohne Erfolg geblieben. Die Arylthioharnstoffe lassen sich allerdings durch die verschiedensten Oxydationsmittel oxydieren, indessen wird bei allen diesen Oxydationen S abgespalten und man erhält nicht die erwarteten Disulfide, sondern Stoffe, welche höchstwahrscheinlich durch die Zersetzung dieser Disulfide entstehen.“

Es sei hier noch daran erinnert, daß Disulfide, die alle möglichen Beständigkeitsstufen aufweisen, auch durch Oxydation von Sulphydrylgruppen besitzenden Verbindungen in der geschwefelten Kohlensäuregruppe erhalten wurden.

So ist es J. v. Braun³⁾ gelungen, aus mono- und dialkylierten Dithiocarbaminsäuren, die als Aminsalze



durch Mischung von primären und sekundären Aminen mit Schwefelkohlenstoff entstehen, zahlreiche solche Disulfide, nämlich di- und tetraalkylierte Thiuramdisulfide⁴⁾ darzustellen:



¹⁾ Dies. Journ. [2] 44, 492, 502 (1891).

²⁾ Ber. 42, 3804 (1909).

³⁾ J. v. Braun, Ber. 33, 2726 (1900); 35, 817 (1902); 36, 2259 (1903).

⁴⁾ Derivate des längst bekannten Thiuramdisulfids (Thiocarbamin-disulfids), Zeise, Ann. Chem. 48, 95 (1843); Debus, Ann. Chem. 73,

27 (1850); Radical Thiuram = $\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \diagup \\ \text{C}=\text{S} \end{array}$.

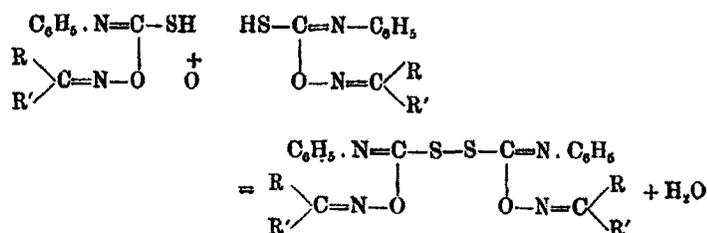
Diese Thiuramdisulfide zeigen sehr verschiedene Beständigkeitsstufen:

Während z. B. die aus sekundären Aminen erhaltenen tetraalkylierten Disulfide, wie Tetramethyl-thiuramdisulfid, sehr beständige kristallisierte Substanzen sind, und die aus primären Aminen entstehenden dialkylierten Thiuramdisulfide, obschon auch isolierbare feste, doch weniger beständige Substanzen darstellen, sind dagegen andere Disulfide „nicht in fester Form zu isolieren“ ... „sie scheiden sich ... in Form von zähen, meist gelblich gefärbten Ölen ab ... die alsbald einer Zersetzung anheimfallen.“¹⁾

Auf Grund dieser im Gebiete der Oxydation mercaptanartig fungierender Verbindungen gewonnenen Erfahrungen darf wohl wahrscheinlich die intermediäre Bildung von sehr unbeständigen Disulfiden auch bei der Oxydation der Oximsenföl-Additionsprodukte angenommen werden.

Dabei wirkt wohl der Luftsauerstoff als oxydierendes Agens, wie das auch bei anderen Mercaptanen der Fall ist.

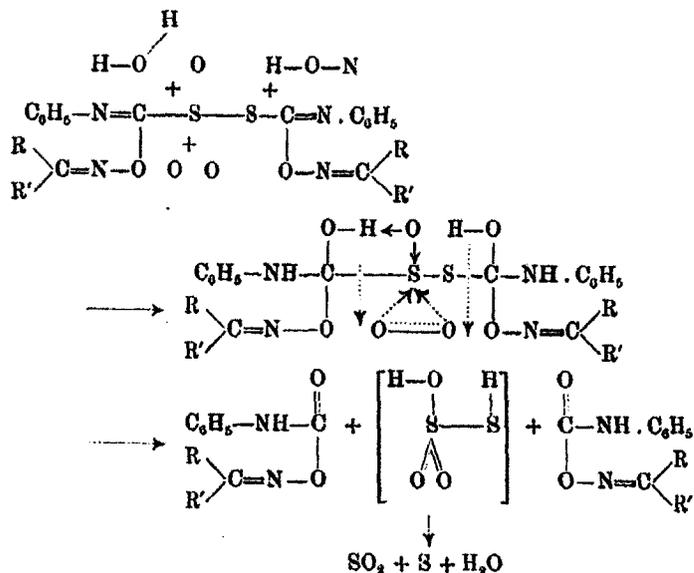
Im Sinne dieser Auffassung könnte man die erste Phase der Oxydation der nicht beständigen Additionsprodukte der Ketoxime (Thiocarbanilidketoxime), ähnlich wie bei mercaptanartigen Verbindungen, folgendermaßen darstellen:



Die Umwandlung dieser nicht isolierbaren Disulfide²⁾, die zu den in Wirklichkeit erhaltenen Produkten führt, besteht sehr wahrscheinlich in einer weitergehenden Autoxydation derselben und Spaltung unter Wassereinwirkung nach folgendem Schema:

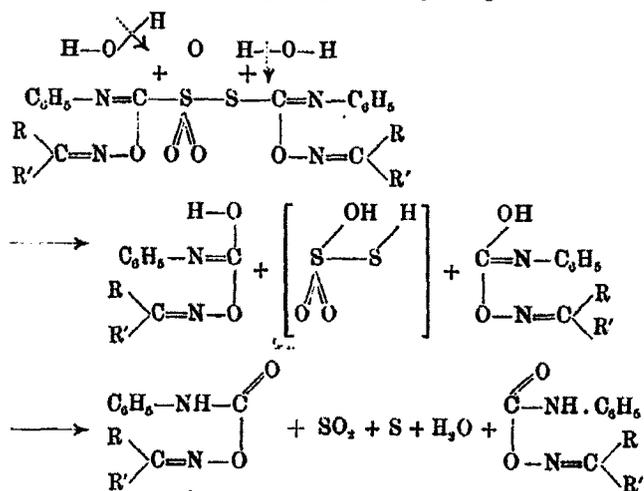
¹⁾ J. v. Braun, a. a. O.

²⁾ Technischer Schwierigkeiten wegen sind die nicht isolierbaren Zwischenprodukte nicht immer eingeklammert.



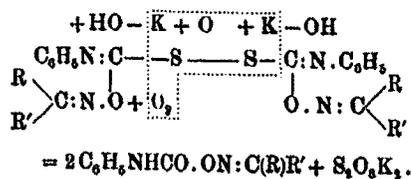
Es bilden sich hierdurch die Carbanilidketoxime und die Zerfallsprodukte der Thioschwefelsäure¹⁾, darunter der immer

¹⁾ Denkbar wäre vielleicht auch, daß die Autoxydation durch die vorübergehende Bildung von disulfoxyartigen Verbindungen (nach Art der Thiosulfonsäureester) vor sich ginge; Verbindungen, die durch gleichzeitige Wasser- und Sauerstoffanlagerung weitere Spaltung erleiden würden:



experimentell nachgewiesene, die Carbanilidverbindung begleitende Schwefel.¹⁾

Um die Herkunft des Schwefels als Spaltungsprodukt der intermediär sich bildenden Thioschwefelsäure zu beweisen, haben wir die Reaktion auch in Gegenwart von Kaliumhydroxyd ausgeführt, um die genannte Säure als Salz zu fixieren:



Das thioschwefelsaure Kalium ist dabei tatsächlich mehrmals im kristallisierten Zustande erhalten worden, ohne daß, wenigstens zu Anfang der Reaktion, eine Abscheidung von Schwefel stattgefunden hätte.²⁾

Die Bildung von Thioschwefelsäure als Zwischenprodukt wurde auch bei anderen Autoxydationsprozessen erwähnt (Berthoud³⁾ und Billeter⁴⁾.

Auch Maly⁵⁾ hat bei der Oxydation von Thioharnstoff mit KMnO_4 Thioschwefelsäure in Lösung nachgewiesen.

Der Zerfall der intermediären Disulfide durch Anlagerung von drei Sauerstoffatomen an ein Schwefelatom und von einem Molekül Wasser an die Doppelbindung ($=\text{C}=\text{N}-$) ist nicht ohne Analogie, sondern verläuft anderen schon bekannten Vorgängen ähnlich. Sie entspricht besonders der Bildung der Äthylen-disulfosäure, die von Andreasch⁶⁾ durch Oxydation von S-Di-

¹⁾ Die schweflige Säure wurde auch in einigen Versuchen nachgewiesen.

²⁾ Nach der Filtration von Thio-sulfat (vgl. auch den experimentellen Teil) scheiden sich beim Hinzufügen von Wasser nach einiger Zeit kleine Mengen von Schwefel ab, die von einer langsamen Zersetzung des Thio-sulfats herrühren.

³⁾ A. a. O.

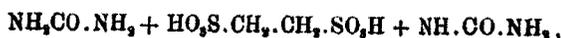
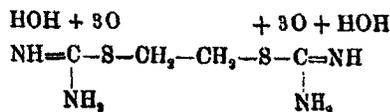
⁴⁾ A. a. O.

⁵⁾ A. a. O.

⁶⁾ R. Andreasch, Über die Oxydation der aus Thioharnstoff durch Einwirkung von Halogenverbindungen entstehenden Basen, Monatsh. 4, 141 (1883).

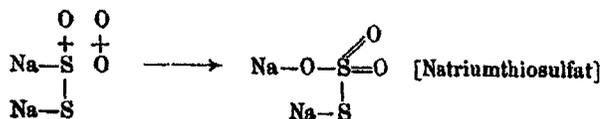
äthylen-pseudo-Thioharnstoff (aus Äthylenbromid und Thioharnstoff erhalten) dargestellt wurde:

Tatsächlich ist die von Andreasch formulierte Reaktion insofern vollkommen analog dem Zerfall der Disulfide, die durch Autoxydation der intermediären Ketoximthiocarbanilide hervorgehen, als in beiden Verbindungen dieselbe Addition von 3 Sauerstoffatomen an einem S-Atom und von einem Mol. H_2O an die Doppelbindung $-N=C<$ stattfindet.



Der einzige Unterschied, der aber ohne Einfluß bleibt, ist der, daß in der Andreaschschen Verbindung die S-Atome nicht direkt verbunden sind, und daß die Sauerstoffaddition bei beiden Schwefelatomen auftritt.

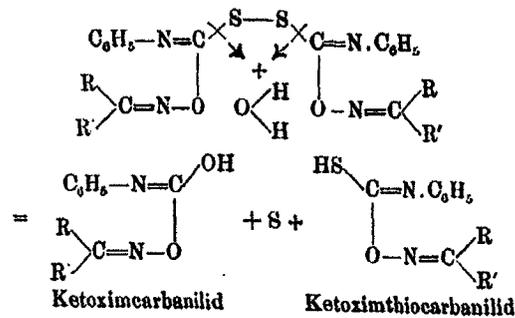
Die bekannte Autoxydation der Metalldisulfide zu Thio-sulfaten stellt, was die Anlagerung der Sauerstoffatome anbe-langt, ebenfalls einen mit der oben angegebenen Oxydation der aus Ketoximsenfoladditionsprodukten entstehenden Disulfide analogen Fall dar:



Neben der oben angeführten Auffassung über die weitere Umwandlung der durch Autoxydation aus Thiocarbanilidoketoximen sich bildenden Disulfide wäre vielleicht, in Anlehnung an die früher erwähnten Ansichten von E. Fromm und R. Heyder über die von Maly¹⁾ ausgeführten Oxydation von Thioharnstoff zu Harnstoff in neutraler Lösung (KMnO_4), auch ein ähnlicher Reaktionsverlauf in Betracht zu ziehen.

In diesem Sinne würden die unbeständigen Carbanilidoximdisulfide bloß einer Hydrolyse unterliegen, etwa folgendem Schema gemäß:

¹⁾ A. a. O.



Wie im Falle der Auffassung Fromms und Heyders über die Oxydation von Thioharnstoff, würde auch hier das neben Carbanilidooxim gleichzeitig sich bildende Thiocarbanilidooxim wieder oxydiert und das Oxydationsprodukt dann derselben Spaltung unterliegen.

Indessen würde eine solche Auffassung für die weitere Umwandlung der sich in unseren Versuchen zuerst bildenden unbeständigen Ketoximcarbanilidodisulfide, den experimentell beobachteten Tatsachen sowie den früher erwähnten Analogien, nicht voll entsprechen.

In erster Linie ist hervorzuheben, daß die Einwirkung der Senföle auf Ketoxime immer mit vorübergehender Bildung von Thioschwefelsäure vor sich geht. Infolge der Selbstersetzung der letzteren in neutralem oder saurem Medium tritt eben die beobachtete Schwefelausscheidung ein. Diese intermediäre Entstehung der Thioschwefelsäure läßt sich mit der Auffassung von Fromm und Heider nicht vereinbaren.

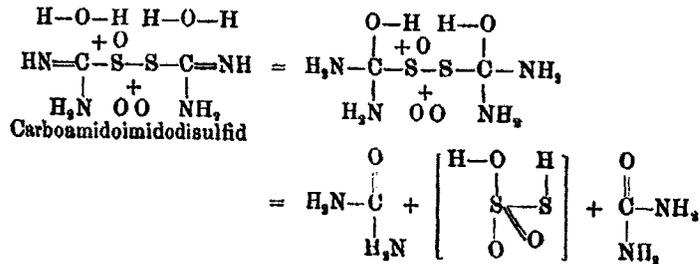
Die Bildung der Thioschwefelsäure wurde sicher nachgewiesen, indem bei der Einwirkung im alkalischen Medium diese unbeständige Säure als Alkalisalz, ja wie erwähnt, sogar in krystallinischem Zustande als Kaliumthiosulfat isoliert werden konnte.

Deswegen trat bei der Einwirkung der Senföle auf Oxime in alkalischem Medium auch keine Schwefelausscheidung ein, Beweis dafür, daß sie in der Selbstersetzung der sich intermediär bildenden Thioschwefelsäure seinen Ursprung hat.

Es ist außerdem zu erwähnen, daß sogar Maly bei seinen Versuchen der Thioharnstoffoxydation mit KMnO_4 in der vom Braunsteinschlamm abfiltrierten Flüssigkeit, neben einer

größeren Menge K_2SO_4 , auch thioschwefelsaures Kalium nachgewiesen hat.¹⁾ Außerdem ist eine der von Fromm und Heyder angewandte ähnliche Auffassung, für die weitere Umwandlung der bei Senföleinwirkung auf Ketoxime sich bildenden unbeständigen Disulfide weniger vorteilhaft, weil der von uns angenommene Reaktionsverlauf (weitere Autoxydation unter gleichzeitiger Wassereinwirkung) die Umwandlung dieser Disulfide in demselben einheitlichen Lichte mit anderen schon erwähnten Oxydationsvorgängen von Disulfiden sowie der Entstehung früher zitierten Verbindung von Andreasch zu betrachten erlaubt.

Auch bei der Thiobarnstoffoxydation durch Permanganat könnte eine weitere Umwandlung des indermediären Disulfide in der gleichen Weise (Oxydation unter Wassermwirkung) zu betrachten sein:



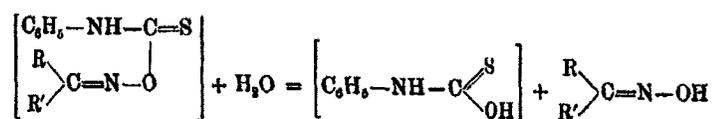
b) Reaktion in der Wärme

Ketoxime und Senföle reagieren im allgemeinen heftig miteinander, wenn sie direkt oder in Lösung (Benzol, Toluol) erwärmt werden. Die Reaktionsprodukte unterscheiden sich teilweise von denen, die in der Kälte erhalten wurden.

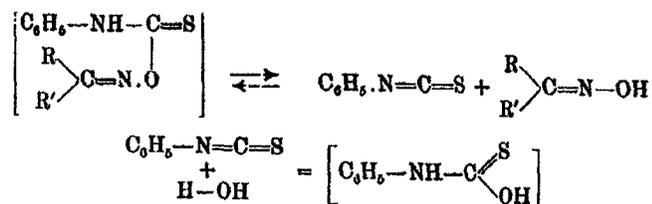
Abgesehen von der auch hier eintretenden Ausscheidung von Schwefel, die dieselbe Herkunft hat, bilden sich die Ketoxim-Carbanilidverbindungen nicht immer. Dagegen tritt Kohlenoxysulfid auf, ferner Thiocarbanilid; in einigen Fällen sogar Carbanilid.

¹⁾ Daß bei der Autoxydation der intermediären Ketoximthiocarbanilide sich keine H_2SO_4 (wenigstens in beträchtlicher Menge) und sogar in alkalischem Medium kein Sulfat bildet, erklärt sich wohl durch die viel weniger energische Oxydationswirkung des Luftsauerstoffs, im Vergleich zum Kaliumpermanganat, das bekanntlich Kaliumthiosulfat zu Kaliumsulfat oxydiert.

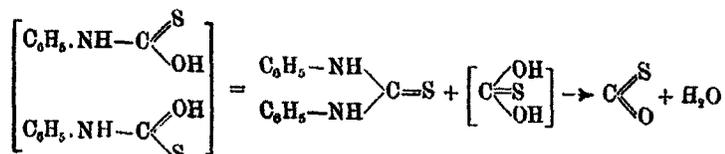
Die Bildung von Kohlenoxysulfid und Thiocarbanilid bei Ketoximen in der Wärme ist entweder die Folge einer Hydrolyse, welche die Additionsprodukte teilweise erleiden und die zu Ketoxim und Thiocarbaminsäure führt:



oder die Folge einer in der Wärme eingetretenen Dissoziation:



In beiden Fällen würden sich aus der unbeständigen Phenylthiocarbaminsäure als Zerfallsprodukte die experimentell erhaltenen COS und Thiocarbanilid bilden.



Die Entstehung der Phenylthiocarbaminsäure bzw. ihrer Spaltungsprodukte tritt bei Aldoximen, dieser letzten Gleichung nach, schon bei gewöhnlicher Temperatur direkt durch Selbstzersetzung der Senföaloximadditionsprodukte (Thiocarbanilidoaloximen) ein (vgl. unten S. 260, 262).

Die Autoxydationsprodukte (Carbanilidketoxime), die bei gewöhnlicher Temperatur immer auftreten, sind auch bei der Einwirkung in der Wärme, obschon nicht immer, doch mehrmals in kleineren Mengen isoliert worden.

An Stelle oder neben Carbanilidketoximen wurde manchmal beim Erhitzen als deren Zersetzungsprodukt Carbanilid erhalten, dessen Bildung ebenso wie oben für Thiocarbanilid angegeben, stattfindet.

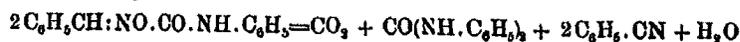
II. Die Einwirkung der Senföle auf Aldoxime

Bei der Einwirkung von Senfölen auf Aldoxime bilden sich unter Schwefelausscheidung — auf die wir später zurückkommen werden — bei gewöhnlicher Temperatur, mit oder ohne Verdünnungsmittel: Kohlenoxysulfid, Diarylthioharnstoffe und das dem Oxim entsprechende Nitril. Nur in bestimmten, wohl definierten Fällen unterscheiden sich die Reaktionsprodukte teilweise von den soeben genannten.¹⁾

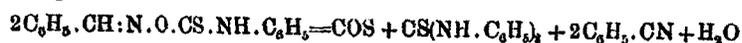
Die obenerwähnten Substanzen sind den Zerfallsprodukten der von H. Goldschmidt²⁾ aus Isocyanaten und Aldoximen erhaltenen Carbanilidoximen, völlig analog.

Dieser Forscher hat bekanntlich gezeigt, daß sich die Carbanilidoaldoxime beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt in Diarylharnstoff, Kohlensäure und das entsprechende Nitril zerlegen.

So folgt z. B. die Zersetzung des Carbanilido- α -benzaloxims folgendermaßen:



Die von uns erhaltenen Reaktionsprodukte, abgesehen von Schwefel, rühren zweifellos von der analogen Zersetzung der entsprechenden Thiocarbanilidoxime her, die für sich — im Gegensatz zu den Sauerstoffverbindungen — nicht existenzfähig sind:



Selbst die Carbanilidoaldoxime Goldschmidts sind nicht alle ganz beständig. So sind im allgemeinen die Carbanilidosynaldoxime, wie Goldschmidt³⁾ angibt, weniger beständig als die der Antialdoxime. Sie haben alle das charakteristische Merkmal, unter Aufschäumen (CO₂-Entwicklung) zu schmelzen.

So zeigte H. Goldschmidt z. B., daß sich das Carbanilidoanissynaldoxim durch ganz besondere Zersetzlichkeit auszeichnet. Überläßt man den Körper sich selbst, so erleidet

¹⁾ Bildung von Carbanilidoxim nur bei einigen α -Aldoximen in alkalischem Medium und bei einigen von Carbanilid beim Erhitzen.

²⁾ Ber. 22, 3101 (1889).

³⁾ Ber. 23, 2165, 2166 (1890).

er spontan eine Zersetzung unter Bildung von Anissäurenitril und Diphenylharnstoff.

Ebenso wie die analogen Derivate der aromatischen Synaldoxime läßt sich das Carbanilidofurfursynaldoxim¹⁾ nicht aufbewahren. Schon nach kurzer Zeit zerfällt es in Diphenylharnstoff und Furfuronitril.

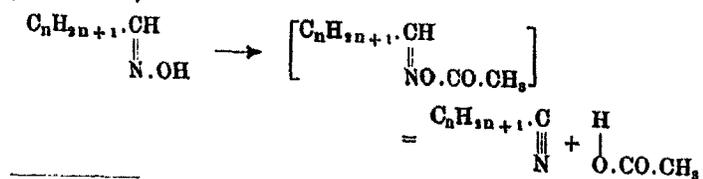
Bei der Einwirkung von Phenylecyanat auf Oenantaldoxim, erhielt Goldschmidt²⁾ nur ein farbloses dickes Öl, das nach einiger Zeit unter spontaner Zersetzung Diphenylharnstoff und Nitril bildete.

Mit aliphatischen Aldoximen (Propionaldoxim und Valeraldoxim) wurden als Reaktionsprodukte mit Phenylecyanat, zähe, nicht zu reinigende Flüssigkeiten erhalten, die nach wochenlangem Stehen Krystalle von Diphenylharnstoff absetzen.³⁾

Außer den Carbanilidosynaldoximen, findet man bei den Acetylderivaten von Synaldoximen der Fettreihe einen allgemeinen Fall, der ebenfalls in bezug auf die geringe Beständigkeit, Ähnlichkeit mit unseren Senföaldoxim-Additionsprodukten zeigt.

Schon Hantzsch⁴⁾ hat gezeigt, daß die Acetylderivate der Synaldoxime viel weniger beständig sind als die der Anti-aldoxime. (Unterschied, auf den sich die bekannte schöne Hantzschsche Konfigurationsbestimmungsmethode der Aldoxime gründet.)

Während jedoch die Acetylderivate der aromatischen Synaldoxime, obgleich wenig beständig, doch isoliert werden können, zersetzten sich die Acetyl-,syn“-Aldoxime der Fettreihe sofort, selbst bei 0°, spontan in Essigsäure und Nitrile (Dollfus⁵⁾).



¹⁾ Ber. 25, 2579 (1892).

²⁾ Ber. 25, 2596 (1892).

³⁾ H. Goldschmidt, Ber. 22, 3105 (1889).

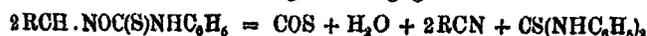
⁴⁾ Ber. 24, 20 (1891).

⁵⁾ Ber. 25, 1910 (1892).

Ein anderer Fall, welcher sich dem der Einwirkung von Senfölen auf Aldoxime zur Seite stellen läßt, ist die Einwirkung von Thionylchlorid auf Aldoxime.¹⁾

Bekanntlich bilden sich hierbei Nitril, SO₂, HCl, also Substanzen, die sicher Zersetzungsprodukte der nicht existenzfähigen, zuerst gebildeten Additionsprodukte sind.

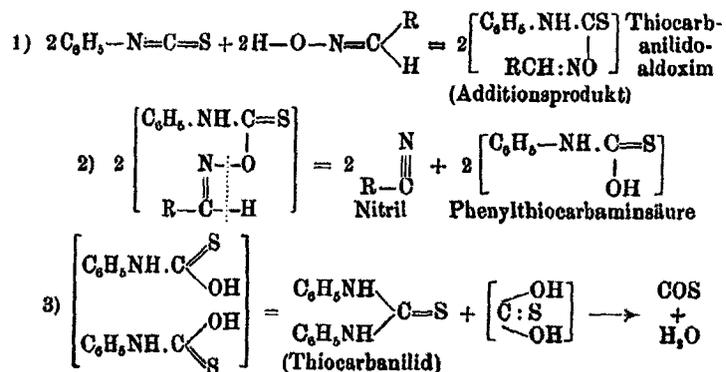
Was die Selbstzersetzung der nicht isolierbaren Thiocarbanilidoaloxime betrifft, so könnte dieselbe, wie oben angeführt, durch die Gleichung wiedergegeben werden:



die mit der von Goldschmidt für die Carbanilidoxime benutzten ganz übereinstimmt (a. a. O.).

Diese Gleichung stellt wahrscheinlich aber nur das Endresultat der Reaktion dar.

Man könnte wohl annehmen, daß die Einwirkung im Sinne folgender Phasen verläuft:



In der ersten Phase bildet sich das Additionsprodukt (Thiocarbanilidoaloxim), das in einer zweiten eine Zerlegung in Nitril²⁾ und unbeständigen Phenylthiocarbaminsäure erleidet,

¹⁾ C. Mourou, Bull. soc. chim. [3] 11, 1067 (1894); vgl. auch Pawlewski, Chem. Zentralbl. 1903, I, 887.

²⁾ Nur in einem von uns untersuchten Falle — bei aromatischen orthosubstituierten Aldoximen nämlich Salicylaloxim — würde vielleicht die Nitrilbildung aus dem direkten Senföladitionsprodukt auch auf andere Weise stattfinden können, nämlich nach einer vorübergehenden Bildung eines nicht beständigen cyclischen Isomeren des Nitrils (Indoxazen oder Benzisoxazol) (vgl. den experimentellen Teil).

die ihrerseits weiter in Kohlenoxysulfid und Thiocarbanilid zerfällt (3. Phase).

Bei der hier erforschten Einwirkung der Senföle auf Aldoxime hat die Erfahrung gezeigt, daß im Gegensatz zu der Isocyanateinwirkung, zwischen „syn“- und „anti“-Aldoximen im allgemeinen kein Unterschied zu finden ist, weil die Additionsprodukte beider Stereoisomeren gleichwenig isolierbar sind.

Tatsächlich haben sowohl die anti-, wie die syn-Aldoxime bei der Einwirkung von Senfölen dieselben Zersetzungsprodukte geliefert. Nur bei gewissen Aldoximen, wie Benzaloxim, Furfuraldoxim und nur in alkalischem Medium zeigt sich ein Unterschied, indem nur die „anti“-Isomeren teilweise in Carbanilidoderivate übergehen. (Vgl. auch S. 269—270.)

Indem nur aus „syn-Aldoximen“ direkt Nitrile entstehen können, muß also bei den Additionsprodukten der anti-Aldoxime die Selbstzersetzung unter Umlagerung stattfinden. Eine solche Umlagerung von „anti“- in die „syn“-Form tritt bekanntlich oft auch bei Carbanilidoximen von Goldschmidt ein.

So geben die beiden stereoisomeren Furfuraldoxime („anti“ und „syn“) bei der Reaktion mit ortho- und para-Tolylisocyanat die gleiche Carbanilidoverbindung, nämlich ortho- und para-Carbotoluidofurfursynaldoxim (Goldschmidt und Zanoli.¹⁾)

Auch anti-Thiophenaldoxim gibt mit o-Tolylisocyanat eine Carbanilidoverbindung, die die syn-Konfiguration besitzt (Goldschmidt, a. a. O.).

Ebenso hat Oscar L. Brady²⁾ bewiesen, daß para-Dimethylaminobenzaloxim, das die „anti“-Konfiguration besitzt, sich mit Phenylisocyanat zu einem „syn“-Carbanilidderivat umlagert.

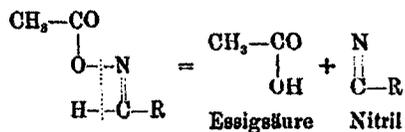
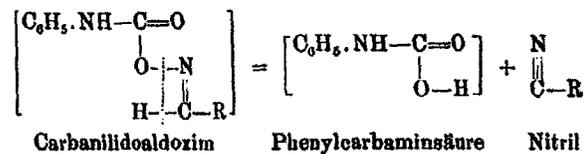
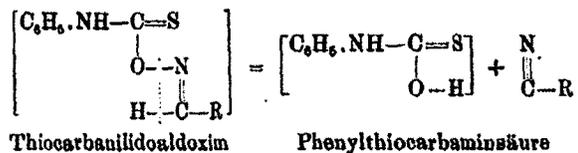
Die Selbstzersetzung der nicht isolierbaren Thiocarbanilidoxime, welche, wie gezeigt, der der Carbanilidoaldoxime analog verläuft, ist, wie schon erwähnt, eine mit der Zersetzung der Acetyl-Synaldoximderivate³⁾ und der wahrscheinlich sich

¹⁾ Ber. 25, 2575 (1892).

²⁾ Die Isomerie des p-Dimethylaminobenzaloxims, Chem. Zentralbl. 1915, I, 865.

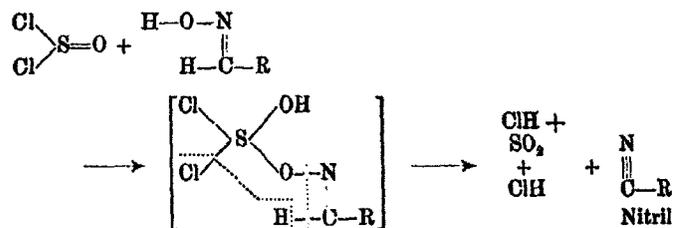
³⁾ A. Hantzsch, Ber. 24, 20 (1891); Dollfuss, Ber. 25, 1910 (1892).

intermediär bildenden Thionylderivate parallel verlaufende Erscheinung:



Während aber die Essigsäure eine beständige Verbindung darstellt, sind die Phenylthiocarbaminsäure sowie die Phenylcarbaminsäure als solche nicht existenzfähige Verbindungen und erleiden spontane Zersetzung unter Bildung von Kohlenoxysulfid (bzw. CO_2), Thiocarbonyl (bzw. Carbonyl) und Wasser (3. Phase, S. 262).

Die Einwirkung von Thionylchlorid auf Aldoxime ist sehr wahrscheinlich in analoger Weise aufzufassen.



In diesem Falle sind, gerade wie bei unseren Thiocarbonylaldoximen, die intermediären Additionsprodukte nicht faßbar; auf ihre Bildung ist nur aus den Zerfallsprodukten zu schließen.

* * *

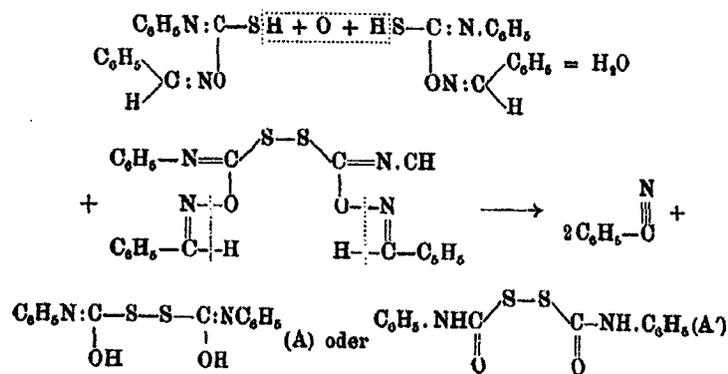
Bei der Einwirkung der Senföle auf Aldoxime tritt, wie anfangs erwähnt, regelmäßig eine Schwefelausscheidung ein.

Diese Schwefelbildung, die auch immer bei der Einwirkung auf Ketoxime stattfindet, ist, wie dort angezeigt, stets mit der Bildung des entsprechenden Carbanilidooxims (Autoxydation) verbunden.

Auch bei den Aldoximen muß die Schwefelausscheidung wohl die Folge eines Autoxydationsprozesses sein.

Da aber bei Aldoximen die Bildung des Carbanilidooxims im allgemeinen nicht eintritt, sondern nur bei einigen Aldoximen und auch nur in alkalischem Medium, so ist anzunehmen, daß der Verlauf der Autoxydation bei Aldoximen nicht ganz der gleiche sein kann, wie bei Ketoximen.

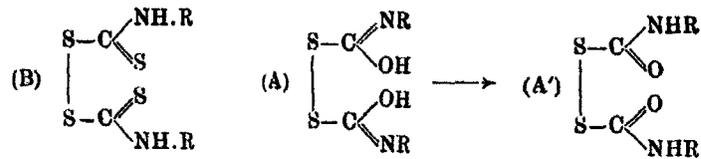
Sehr wahrscheinlich tritt auch bei den Aldoximen teilweise eine Autoxydation der Additionsprodukte ein. Die dadurch, wie bei Ketoximen sich bildenden intermediären Disulfide würden dann aber, anstatt weiterer Autoxydation, nach folgendem Schema Zersetzung erleiden:



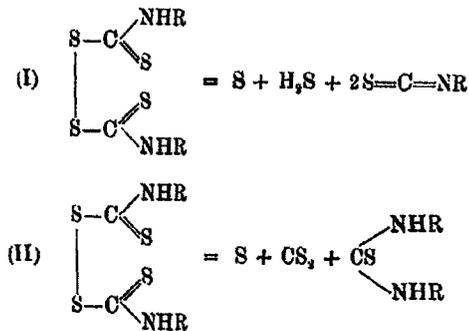
Es würden also neben Nitril ein Disulfid vom Typus A bzw. A' entstehen.

Somit hat das durch die Aldoximeinwirkung gebildete Nitril eine doppelte Herkunft, hauptsächlich stammt es aus der direkten Zersetzung von Thiocarbanilidooxim, daneben rührt es von den Zerfallsprodukten der durch Autoxydation aus einem geringeren Teil der genannten Thiocarbanilidooxim entstandenen Disulfide her.

Das Disulfid (A) bzw. seine tautomere Form (A') hat eine den zitierten, von J. v. Braun¹⁾ studierten substituierten Thiuramdisulfiden (B) analoge Struktur:



Diese Thiuramdisulfide zersetzten sich, wie v. Braun²⁾ zeigte, unter Ausscheidung von Schwefel, nach zwei verschiedenen Richtungen (I) und II):



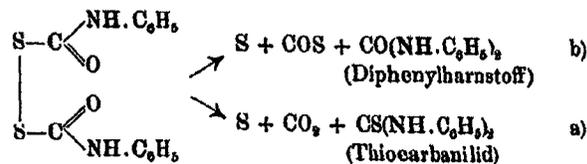
Würde man auch für die Sauerstoff anstatt Schwefel enthaltenden analogen Disulfide A bzw. A' ein ähnliches Verhalten annehmen, so würden dieselben eine spontane ähnliche Zersetzung erleiden.

In Anbetracht der experimentell isolierten Produkte sollte die Zersetzung der Disulfide (A') bzw. (A) ausschließlich nach Typus II vor sich gegangen sein.

Während aber bei der v. Braunschen Zersetzung (II) nur eine Möglichkeit vorhanden ist, könnte infolge der Gegenwart von Sauerstoff anstatt Schwefel, die Zersetzung (II) der Disulfide (A) nach zwei Richtungen hin verlaufen; welche nämlich zu Thiocarbanilid und CO₂, oder zu Diphenylharnstoff und COS hinführen:

¹⁾ Ber. 35, 817 (1912).

²⁾ A. a. O.



Infolge dieser beiden Zerfallsmöglichkeiten, der intermediär angenommenen Disulfide (A bzw. A'), tritt die tatsächlich beobachtete Schwefelausscheidung auf.

Was die anderen Zerfallsprodukte anbetrifft, nämlich Kohlenoxysulfid und Thiocarbanilid, so fallen sie mit den Substanzen zusammen, die schon von der direkten Zersetzung der Thiocarbanilidoxime herrühren. Dieselben können also bei der Einwirkung von Senfölen auf Aldoxime auch wie die Nitrile (S. 265) eine doppelte Herkunft haben. Wie aber in nachfolgendem gezeigt werden wird, tatsächlich nur das Thiocarbanilid, bildet sich teilweise auch auf Grund obiger Zersetzungsgleichung (a).

Das Carbanilid, das nach der zweiten oben angegebenen Möglichkeit (b) entsteht, ist zwar kein konstantes Reaktionsprodukt, aber es ist doch einigemal isoliert worden, z. B. beim Erhitzen der Benzaloxime (α und β) mit Phenylsenfölen und auch bei der Reaktion desselben Senföls mit α -Furfuraldoxim (in der Kälte).

Wenn das CO_2 (a) auch nicht direkt nachgewiesen wurde, so ist es doch wahrscheinlich, daß es wenigstens in kleinen Mengen entsteht.

Man könnte vielleicht zu der Ansicht neigen, daß die eben angezeigten Reaktionen, die uns über die Schwefelausscheidung Rechenschaft geben, eventuell allein den ganzen Mechanismus der Senföleinwirkung auf Aldoxime zusammenfassen könnten, indem dieselben neben Schwefel auch die Bildung von Diarylthioharnstoffen COS und Nitrilen erklären könnten.

Trotzdem dürfte das nicht der Fall sein. Von den beiden Zersetzungsgleichungen (a) und (b), auf Grund deren die Schwefelausscheidung eintritt, kann bloß (a) allgemein in Betracht kommen, weil nach der Zersetzungsgleichung (b) neben Schwefel auch Carbanilid entstehen müßte.

Nun ist dasselbe, wie angeführt, kein konstantes Reaktionsprodukt, sondern bildet sich nur ausnahmsweise. Somit

hat auch die Zersetzungsgleichung (b) nur ausnahmsweise Geltung.

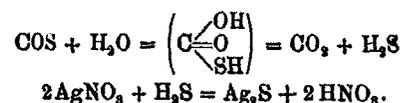
Infolgedessen kann das Kohlenoxysulfid, das nach derselben Zersetzungsgleichung (b) entstehen müßte, ebensowenig allgemein von den zur Schwefelausscheidung führenden Zersetzungen stammen.

Das Thiocarbanilid jedoch kann tatsächlich auch seine Bildung teilweise diesen Zersetzungen verdanken, indem es gleichzeitig mit dem Schwefel auf Grund Gleichung (a) entsteht.

Von den eben erwähnten regelmäßigen Einwirkungsprodukten der Senföle auf Aldoxime sind die Diarylthioharnstoffe und Kohlenoxysulfid leicht faßbar. Sie sind aber nur für die Einwirkung auf Aldoxime im Gegensatz zu dem Verhalten der Ketoxime bei gewöhnlicher Temperatur charakteristisch. Man könnte daher ihre Bildung praktisch zur Unterscheidung der Aldoxime von den Ketoximen verwenden. Besonders könnte man dazu den Nachweis des sich stets bei Aldoximen schon bei gewöhnlicher Temperatur bildenden Kohlenoxysulfids benutzen.

Zu diesem Zwecke müßte man Phenylsenföle auf das vermutete Aldoxim in einem mit Stopfen und Entwicklungsrohr versehenen Probierglas sich selbst überlassen. Die Reaktion muß bei gewöhnlicher Temperatur ausgeführt werden, da beim Erwärmen auch die Ketoxime Kohlenoxysulfid entwickeln. Das Ende des Entwicklungsrohres würde in ein zweites, mit alkoholischem Silbernitrat und einigen Tropfen Anilin versehenes Probierglas tauchen.¹⁾

Ein schwarzer Silbersulfidniederschlag würde die Bildung des COS²⁾, demnach die Gegenwart von Aldoximen erkennen lassen.³⁾



¹⁾ Vorläufig würde man sich in einer speziellen Probe von der Abwesenheit von H₂S (Bleiacetpapier) überzeugen.

²⁾ B. Rasso u. K. Hoffmann, dies. Journ. [2] 104, 207 (1922).

³⁾ Kohlenoxysulfid entsteht wohl auch bei anderen Reaktionen der Senföle, z. B. bei der Einwirkung auf Säuren oder Säureanhydriden (die auf Anilide bzw. Imide führen). Die Bildung tritt aber nur beim Erwärmen und nicht bei gewöhnlicher Temperatur ein.

Diese Reaktion würde vielleicht zur Charakterisierung der Aldoxime neben derjenigen von Bamberger¹⁾ (Überführung in Hydroxamsäure durch Oxydation mit Sulfomonopersäure) zu benutzen sein.

Während dieses Verhalten der Senföle gegenüber Aldoximen für die letzteren charakteristisch ist, haben wir gegen Schluß dieser Arbeit auch eine interessante Reaktionsfolge aufgefunden können, die zur Charakterisierung der Ketoxime gegenüber Aldoxime geeignet ist.

Über die letztere Reaktion wird in der nächstfolgenden Mitteilung näher berichtet.

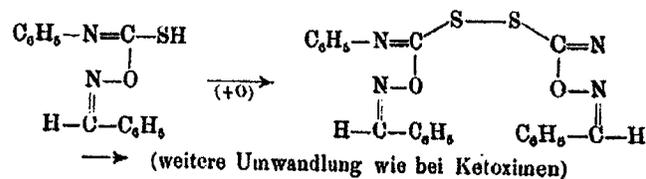
Da die bei Ketoximen gemachte Erfahrung gezeigt hat, daß die unter Autoxydation sich bildenden Carbanilidooxime in alkalischem Medium leichter und in größerem Maßstabe entstehen, war es angezeigt, auch bei der Einwirkung auf Aldoxime Versuche in alkalischem Medium anzustellen.

Unter diesen Bedingungen erhielt man aber nicht aus allen Aldoximen, sondern nur aus einigen α -(anti)Aldoximen ausnahmsweise die entsprechenden Carbanilidoaldoxime. Gewöhnlich entstehen sie nicht. Nur bei α -Benzaldoxim und α -Furfuraldoxim haben wir die entsprechenden Carbanilido- α -Aldoxime erhalten, während andere „anti“-Aldoxime, wie α -Anisaldoxim und Salicylaldoxim, keine Carbanilidoaldoxime, sondern nur nach dem allgemeinen Verlauf die bekannten Zerfallsprodukte COS, Nitril und Thiocarbanilid ergeben haben.

Aus Synaldoximen wurden auch in alkalischem Medium immer nur die eben angeführten Zerfallsprodukte, aber nie die entsprechenden Carbanilidoaldoxime gewonnen.

Die Bildung von Carbanilidooximen im Falle des α -Benzaldoxims und α -Furfuraldoxims ist wohl der Tatsache zu verdanken, daß, wie bei Ketoximen die direkten Senföladitionsprodukte (Thiocarbanilidoaldoxime) als solche (α -Antikonfiguration) größtenteils auch hier Autoxydation erleiden:

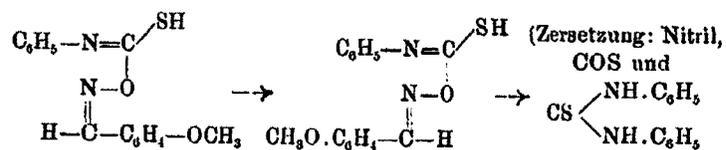
¹⁾ Ber. 33, 1781 (1900); Bamberger u. Scheutz, Ber. 34, 2029 (1901).



Zum Unterschiede von Ketoximen findet aber diese Autoxydation nur unter dem begünstigenden Einflusse des alkalischen Mediums und nur bei einigen α -Konfigurationen statt.

Neben dieser Autoxydation erleidet die anti-Konfiguration in geringerem Maße auch eine Isomerisierung in die Synkonfiguration, in welcher Form sie sich sofort zu COS, Thiocarbanilid und Nitril zersetzen.

Daß bei anderen α -Aldoximen, wie α -Anisaloxim und Salicylaloxim keine Carbanilidoaldoxime isoliert wurden, hat sehr wahrscheinlich seinen Grund darin, daß die Isomerisierungsneigung der direkten Senföladitionsprodukte dieser anderen Antialdoxime in die syn-Konfiguration eine viel größere ist und in dieser Konfiguration erleiden sie, wie früher angezeigt, sofort Selbstzersetzung in COS, Nitril und Thiocarbanilid, z. B.:



Diese große Neigung zur Selbstzersetzung der Senfölsyn-Aldoximadditionsprodukte ist wohl die Ursache, daß sie auch im alkalischen Medium keine Autoxydation erleiden.

Demnach sind alle syn-Aldoxime im neutralen und auch im alkalischen Medium, sowie diejenigen anti-Aldoxime, die sich sehr leicht isomerisieren, unter der Einwirkung der Senföle im Gegensatz zu Ketoximen ganz allgemein durch die Selbstzersetzung, aber keine Autoxydation charakterisiert.

Zusammenfassend kann man aus vorliegenden Untersuchungen entnehmen, daß bei der Einwirkung von Senfölen die Aldoxime und Ketoxime einen beträchtlichen Unterschied aufweisen (vgl. Tab. A).

Bei Ketoximen erleiden die direkten Additionsprodukte (I) (in tautomerer Thiolform II) sofort Autoxydation unter Bildung von als solche nicht existenzfähigen Disulfiden (III), die durch weitere Autoxydation unter Wasseranlagerung, Spaltung (IV) in schwefelfreie Goldschmidtsche Carbanilidketoxime und unbeständige Thioschwefelsäure (V) erleiden; als Spaltungsprodukt der letzteren tritt Schwefel (neben SO_2 und H_2O) auf.

Beim Erwärmen erleiden die erwähnten Additionsprodukte neben dieser Umwandlung, hauptsächlich Dissoziation (bzw. Hydrolyse) unter Bildung von Oximen und Spaltungsprodukten der nicht existenzfähigen freien Arylthiocarbaminsäuren (VI bis VII) (COS und Diarylthioharnstoffe).

Dagegen erleiden bei der Einwirkung der Senföle auf Aldoxime die entsprechenden direkten unbeständigen Additionsprodukte ($\text{I}\alpha$, $\text{I}\beta$, Tab. B, Thiocarbanilido-Aldoxime), hauptsächlich eine sofortige Selbstzersetzung, welche zu Nitrilen (II) und Spaltungsprodukten der nicht existenzfähigen Arylthiocarbaminsäuren (III) (Diarylthioharnstoffe und Kohlenoxysulfid neben H_2O) führt (IV).

In geringerem Maße unterliegen die erwähnten Senföldoxim-Additionsprodukte (in ihrer tautomer-mercaptanartigen Form V) wie bei Ketoximen einer Autoxydation zu unbeständigen Disulfiden (VI).

Dieselben erleiden aber, zum Unterschiede der aus Ketoximen entstehenden, keine weitere Autoxydation, sondern zersetzen sich sofort unter Nitrilabspaltung in Disulfide, ähnlich dem substituierten Thiuramtypus (VII). Durch deren Selbstzersetzung endlich entstehen nach Art der v. Braunschen Zersetzung Schwefel und Thiocarbanilid (neben CO_2) oder in einigen Fällen Schwefel neben Carbanilid und Kohlenoxysulfid (Tab. B, V—IX).

Im alkalischen Medium endlich tritt nur bei einigen anti-Aldoximen, hauptsächlich eine der für Ketoxime charakteristische Autoxydation ein, welche zu Carbanilido-Aldoximen führt (Tab. B, X und XI).

In geringerem Maße erleiden sie gleichzeitig auch die typische Zersetzung der Thiocarbanilidoaldoxime, die zu Nitril, Thiocarbanilid und Kohlenoxysulfid führt (Tab. B, $\text{I}\alpha$ — $\text{I}\beta$ —IV).

Tabelle A. Senföle und Ketoxime

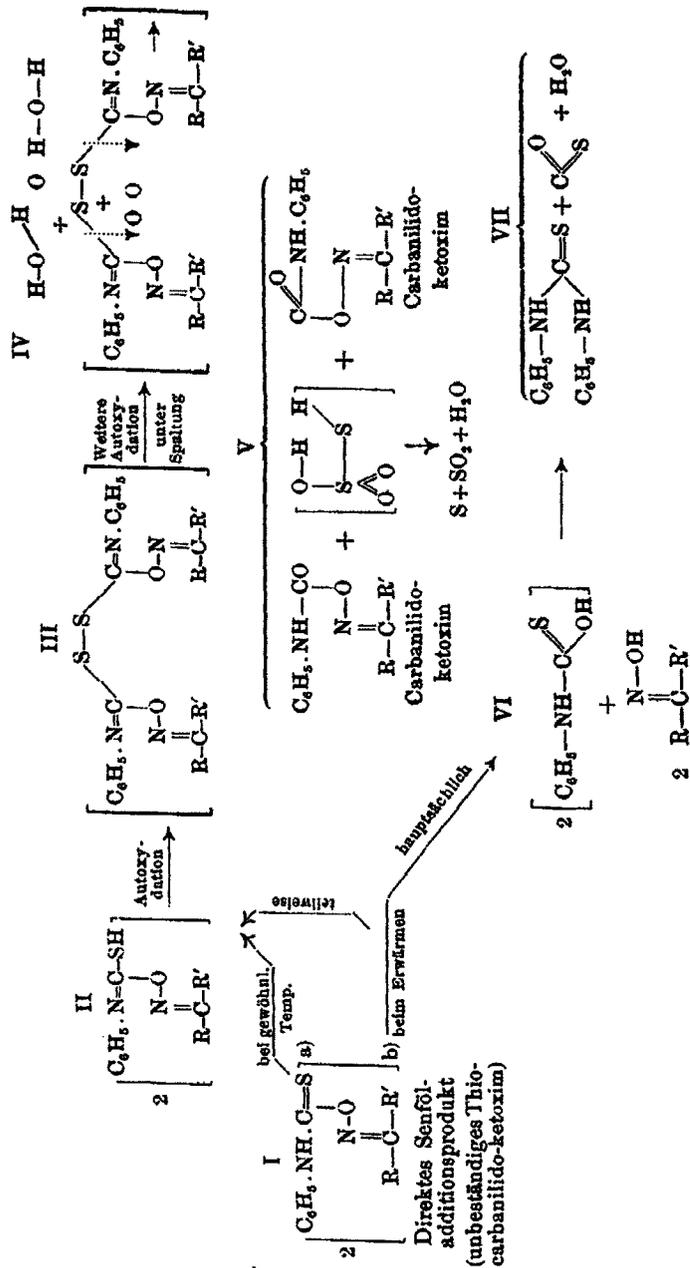
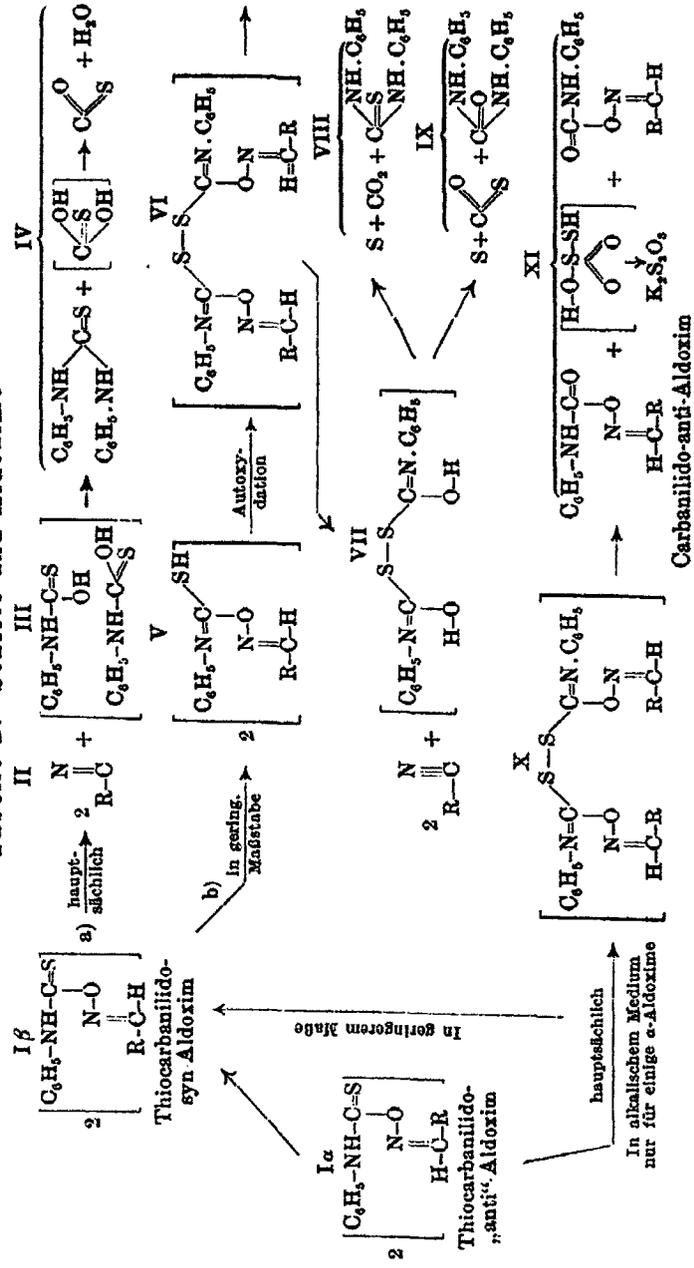


Tabelle B. Senföle und Aldoxime



Experimenteller Teil

I. Die Einwirkung von Senfölen auf Aldoxime

1. Phenylsenföl und die beiden Benzaldoxime

Das Phenylsenföl wurde nach den Angaben von Gattermann¹⁾ dargestellt. Um das Präparat völlig säurefrei zu erhalten, wurde es mit Sodalösung behandelt, über Chlorcalcium getrocknet und unter gewöhnlichem Druck bei 220—222° rektifiziert.

Die isomeren Benzaldoxime (α und β) wurden nach den Angaben Beckmanns dargestellt.²⁾

Die Reaktion zwischen Phenylsenföl und den beiden Benzaldoximen wurde unter verschiedenen Bedingungen durchgeführt; indem man die Substanzen bei gewöhnlicher Temperatur in geschlossenem Rohr zusammenbrachte, oder sie ohne oder mit Verdünnungsmittel (Benzol, Toluol, Alkohol) unter Erwärmen reagieren ließ.

Bei der Reaktion bei gewöhnlicher Temperatur ohne Verdünnung hat man festgestellt, daß die beiden Isomeren in Phenylsenföl ohne Wärmeentwicklung löslich sind, und daß das α -(anti)-Isomere löslicher als das β -Aldoxim ist; so lösten sich 0,05 g α -Benzaldoxim in 0,2 ccm Isosulfocyanat, während sich dieselbe Menge β -Isomere kaum in 2,2 ccm löste (15°).

Das entspricht der Tatsache, daß bekanntlich auch in Benzol das β -Benzaldoxim schwerer löslich.

a) Die Einwirkung bei gewöhnlicher Temperatur im geschlossenen Rohr

In einem Vorversuch beim Erwärmen von Phenylsenföl und α -Benzaldoxim ließ sich die Entwicklung eines Gases wahrnehmen, das sich als Kohlenoxysulfid herausstellte.

Da diese Gasentwicklung bei gewöhnlicher Temperatur im offenen Gefäße nicht leicht in Erscheinung trat, haben wir die Einwirkung in geschlossenem Rohr vor sich gehen lassen.

Ein äquimolekulares Gemisch von Oxim (1,21 g) und Phenylsenföl (1,35 g) wurde in einem mit ausgezogener Spitze

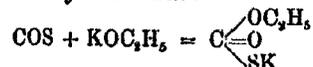
¹⁾ Gattermann, Praxis des organischen Chemikers, S. 203 (1909).

²⁾ Beckmann, Zur Kenntnis der Aldoxime, Ber. 23, 1684 (1890).

versehenem Glasrohr (etwa 40 cm lang und 1,5 cm weit) eingeschlossen und bei gewöhnlicher Temperatur stehengelassen.¹⁾ Nach 2 Stunden trat eine Ausscheidung von Schwefelkrystallen ein und 4—5 Stunden später schied sich Thiocarbanilid in charakteristischen Krystallen aus.

Nach 4 Tagen wurde die Spitze des geschlossenen Rohres durch einen Schlauch mit einer kleinen Waschflasche, die alkoholisches Kali enthielt, verbunden und das Rohr mittels einer Zange geöffnet, so daß das sich reichlich entwickelnde Gas von der Lauge absorbiert wurde. Es bildete sich nach einiger Zeit Kaliumäthylthiocarbonat (Bendersches Salz: $C_2H_5O.CO.SK$).

Die Bildung dieser Verbindung bewies, daß das sich entwickelte Gas Kohlenoxysulfid war:



Der Inhalt des Rohres wurde mit Benzol ausgezogen. Nach mehrmals wiederholter Krystallisation des in Benzol ungelösten Teils aus heißem Alkohol neben einer geringen Menge Schwefel gelang es, Thiocarbanilid zu isolieren. Die Untersuchung des in Benzol gelösten Teils wurde, der geringen Menge wegen, nicht ausgeführt.

Deswegen wurde der Versuch nochmals mit einer Mischung von 2,24 g α -Benzaldoxim und 2,7 g Phenylsenföl angesetzt und diesmal 10 Tage in Gang gehalten.

Um das Kohlenoxysulfid zu identifizieren, ließ man das entwickelte Gas in derselben Weise wie im vorigen Versuch in eine Waschflasche treten, die diesmal eine auf 60° erwärmte alkoholische Silbernitratlösung und einige Tropfen Anilin enthielt.

Ein schwarzer Niederschlag von Silbersulfid bewies die Anwesenheit von Kohlenoxysulfid.²⁾ [Vorläufige Vorversuche wiesen die Abwesenheit von H_2S nach.]

Der Inhalt des Rohres wurde mit Benzol ausgezogen. Um auch die Isolierung des in Benzol gelösten Benzonitrils auszuführen, wurde die filtrierte benzolische Lösung der frak-

¹⁾ Anstatt des zugeschmolzenen Rohres wurde auch ein mit Gummistopfen und Glashabntubus versehenes Glasrohr benutzt.

²⁾ B. Rasso u. K. Hoffmann, dies. Journ. [2] 104, 207 (1922).

tionierten Destillation unter vermindertem Druck unterworfen. Man erhielt 1 g den bekannten Geruch besitzenden Benzonitril (Sdp. 86° bei 22 mm).

0,2821 g Subst.: 99,9 com N (25°, 750 mm).

C, H, N Ber. N 18,59 Gef. N 18,16

Das nach dem Ausziehen mit Benzol erhaltene Krystallgemisch gab nach Krystallisation 1,9 g Thiocarbanilid und eine kleine Menge Schwefel.

b) Reaktion beim Erwärmen (in benzolischer Lösung)
C₆H₅.NCS und α-Benzaldoxim

Eine äquimolekulare Mischung von 3 g Oxim (kleiner Überschuß) und 3 g Senföl, in Benzol gelöst, wird zum Sieden erhitzt und sodann in eine Krystallisierschale gegossen.

Nach 12 Stunden scheiden sich Schwefel und glänzende Blättchen aus, deren Menge sich weiter vermehrt.

Die Lösung besitzt einen durchdringenden Geruch nach Bittermandelöl.

Um die Krystalle abzutrennen, fügt man Benzol hinzu und filtriert. Es gelingt durch fraktionierte Krystallisation aus Alkohol (96%) Schwefel und Thiocarbanilid getrennt abzuscheiden. Thiocarbanilid wird an seiner Krystallform, Schmelzpunkte (152°) und an der Fähigkeit, beim Erhitzen mit Phosphorsäure Senföl zu bilden, erkannt.

Das benzolische Filtrat liefert bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck eine kleine Menge eines bei 190° siedenden Öles, das bei der Verseifung mit alkoholischem Kali Benzoesäure gibt.

Aus der Bildung dieser Säure ersieht man, daß das Öl Benzonitril ist.

c) α-Benzaldoxim und Phenylsenföl
(ohne Verdünnungsmittel)

Ein äquimolekulares Gemisch von 1,21 g α-Benzaldoxim und 1,35 g Senföl wird in einem Reagenzrohr im Glycerinbade erhitzt.

Das Oxim löst sich bei gewöhnlicher Temperatur sofort, bei 70° entwickeln sich in dem gelbgefärbten Gemisch Gas-

blasen. Bei 80° nimmt die Mischung eine orangegelbe Färbung an, und nach schneller Entfernung der Flamme bemerkt man eine starke Gasentwicklung (COS). Die Flüssigkeit nimmt eine rotbraune Farbe an, die sich mehr und mehr vertieft. Nachdem man das Reaktionsprodukt auf ein Uhrglas gegossen hat, geht es beim Erkalten in eine viscose, grüngefärbte Masse über.

In dieser Masse von Bittermandelgeruch scheiden sich oktaedrische Schwefelkrystalle ab.

Man fügt Alkohol hinzu und filtriert; auf dem Filter bleibt der Schwefel zurück, der nach Umkrystallisation aus Schwefelkohlenstoff 0,018 g wog.

Die alkoholische Lösung wird mit Wasser versetzt, der dabei sich bildende Niederschlag filtriert und das Filtrat mit Äther ausgeschüttelt (F).

Der aus Alkohol umkrystallisierte Niederschlag erwies sich als Diphenylharnstoff vom Schmp. 235°.

Der Ätherextrakt (F) hinterläßt nach Verdampfen des Äthers ein viscoses Öl von Bittermandelgeruch. Aus diesem Öl scheiden sich eine geringe Menge von prismatischen Krystallen aus, die nach Waschen mit Äther und Umkrystallisieren aus kochendem Alkohol sich auch identisch mit Diphenylharnstoff zeigten.

Bei diesem Versuch hat man keine Bildung von Thio-carbanilid beobachtet (Tab. B, IX, S. 273).

d) Reaktion in alkalischem Medium

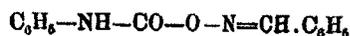
Man löst 1,2 g α -Benzaldoxim (1 Mol.) und 1,3 g Phenylsenföl (1 Mol.) in 15 ccm 96 procent. Alkohol und fügt 0,56 g KOH (1 Mol.), das in 5 ccm Alkohol und ein wenig Wasser gelöst worden war, hinzu.

In der gelbgewordenen Lösung beginnen nach 1½ Stunden sich farblose, in Rosetten angeordnete Krystallnadeln abzuscheiden. Schwefel schied sich nicht aus. Nach 2 Stunden werden diese Krystalle filtriert und aus Alkohol umkrystallisiert. Sie schmelzen bei 135°.

Die ausgeschiedenen Krystalle (Schmp. 135°) werden in einem etwa 4 mm weiten Glasröhrchen erhitzt. Sie geben nach vorherigem Schmelzen, unter Gasentwicklung eine feste Masse, die mit nach Benzonitril riechendem Öl durchtränkt ist.

Aus Alkohol umkrystallisiert zeigte sie das Aussehen und den Schmp. (234°) des Diphenylharnstoffs (Carbanilids).

Dieses Verhalten sowie der Schmelzpunkt lassen erkennen, daß das in alkalischem Medium gebildete schwefelfreie Produkt identisch mit dem aus demselben Aldoxim und Phenylisocyanat von Goldschmidt erhaltene Carbanilido- α -benzaldoxim:



ist. Für das Verhalten beim Erhitzen des Carbanilooxims gibt schon H. Goldschmidt¹⁾ die von uns beobachtete Zersetzung in CO_2 , Carbanilid und Benzonitril an. (Eine ähnliche Zersetzung zeigen schon bei gewöhnlicher Temperatur die unbeständigen Senföaldoximadditionsprodukte.)

Wir erhielten 0,6 g Carbanilido- α -benzaldoxim aus 1,2 g Benzaldoxim.

Nach Abtrennung des Carbanilidooxims ließ sich aus der ursprünglichen alkoholisch-alkalischen Einwirkungsflüssigkeit bei längerem Stehen ein nach Benzonitril riechendes Krystallgemisch gewinnen, aus dem neben geringen Mengen von Carbanilidooxim auch Thiocarbanilid isoliert werden konnte (Tab. B).

e) β -(syn)-Benzaldoxim und Phenylsenföl

Ein Reagenzrohr, das 0,67 g Phenylsenföl und 0,60 g Oxim enthält, wird im Glycerinbade erwärmt. Dieses Oxim ist in Phenylsenföl weniger löslich als das anti-Isomere. Bei 56° beginnt, auch wenn das Oxim noch nicht völlig gelöst ist, die Gasentwicklung. Bei weiterem Erwärmen wird die Lösung intensiv gelb, bei 126° ist die Gasentwicklung sehr reichlich. Die Identifizierung dieses Gases (als COS) wurde bei dem nächsten Versuch ausgeführt. Auf ein Uhrglas gegossen, geht das Ganze in eine viscosa gelbgrüne Masse über, genau so wie im Falle des α -(anti)-Isomeren (S. 277).

Es wurden Schwefel und Diphenylharnstoff (Schmp. 235°) identifiziert, Benzonitril nur dem Geruche nach.

f) Reaktion in zugeschmolzenem Rohr

Ein äquimolekulares Gemisch von Oxim (1,21 g) und Senföl (1,35 g) wird in einem zu einer Spitze ausgezogenen Rohr bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen.

¹⁾ Ber. 22, 3101 (1889).

Nach 30 Minuten hat sich das Oxim teilweise in dem Senföl unter merklicher Gasentwicklung gelöst.

Nach 6 Stunden beginnen sich Schwefel und Thiocarbanilid (dem Aussehen nach leicht erkennbar) abzuscheiden.

Nach 2 Tagen öffnete man das Rohr in der vorher angegebenen Weise und identifizierte durch die Bildung von Silbersulfid das Gas als Kohlenoxysulfid. Das durch wiederholte Krystallisation neben Schwefel erhaltene feste Produkt war Thiocarbanilid. Das Nitril wurde nicht isoliert.

g) Benz-, „syn“-aldoxim und Phenylsenföl
in alkalischem Medium

Im Gegensatz zu dem angegebenen Verhalten des α -(anti)-Benzaldoxims, bilden sich bei der Einwirkung von Phenylsenföl auf das β -(syn)-Isomere bloß die Zersetzungsprodukte Benzonitril und daneben Schwefel und Thiocarbanilid (Tab. B, II bis VIII). Eine Bildung von schwefelfreien Produkten (Carbanilidoxim) tritt bei diesem syn-Aldoxim nicht ein.

h) α -Benzaldoxim und ortho-Tolylsenföl

Außer Phenylsenföl ließen wir auf Benzaldoxime auch ortho- und para-Tolylsenföl einwirken, um unsere Ergebnisse mit denen von Pawlewski¹⁾ erhaltenen vergleichen zu können. Ortho-Tolylsenföl wurde durch Erwärmen von o-Ditolythioharnstoff mit Phosphorsäure (D. 1,7) dargestellt; es wurde ebenso wie Phenylsenföl gereinigt (S. 274).

i) Reaktion in Benzollösung bei gewöhnlicher
Temperatur

Ein äquimolekulares Gemisch von o-Tolylsenföl (2 g) und α -Benzaldoxim (1,6 g) wird wie bei Pawlewski in Benzol gelöst und bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen.

Nach 3 Tagen beginnt eine Abscheidung von seiden-glänzenden Krystallen²⁾, die von einer viskösen nach bitteren Mandeln riechenden Flüssigkeit durchsetzt sind.

Man schüttelt mit Äther aus. Nach Abdunsten des Äthers bleibt eine kleine Menge Öl zurück, das charakteristisch

¹⁾ A. a. O.

²⁾ Schwefelausscheidung findet hier nicht statt.

nach Benzotrill riecht; eine Reinigung und Analyse dieses Öls ist infolge Mangels an Substanz nicht ausgeführt worden.

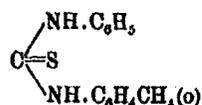
Die abgeschiedenen seidenglänzenden Krystalle wurden nach Umkrystallisieren aus Alkohol als *o*-Ditolylthioharnstoff erkannt. (Nachweis: Krystallform und Schmp. [158°]. Durch Erwärmen mit Phosphorsäure Bildung von *o*-Tolylsenöl.)

Da es in der Literatur verschiedene Angaben über den Schmelzpunkt von *o*-Ditolylthioharnstoff¹⁾ gibt, haben wir es für notwendig gehalten, die Identität des erhaltenen Produktes mit *o*-Ditolylthioharnstoff auch durch S- und N-Bestimmung auszuführen.

0,1542 g Subst.: 0,1358 g BaSO₄. — 0,1759 g Subst.: 17 ccm N₂ (17°, 746 mm).

C ₁₆ H ₁₆ N ₂ S	Ber. S 12,50	N 10,98
	Gef. „ 12,12	„ 10,99

Es zeigt sich somit, daß das von Pawlewski in derselben Reaktion und unter gleichen Bedingungen isolierte krystalline Produkt vom Schmp. 166—168° den er als Phenyl-ortho-tolylthioharnstoff



anspricht, nicht diese Konstitution haben kann.

In der Tat hat das Produkt von Pawlewski nicht den gleichen Schmelzpunkt wie das für diesen Thioharnstoff von G. Staats²⁾ angegebene (139°). Ein Produkt mit der von Pawlewski zuerteilten Konstitution kann hier wohl nicht resultieren, da die Reaktion den gleichen Verlauf wie bei den anderen Aldoximen nimmt, bei der sich symmetrisch bisubstituierte Thioharnstoffe bilden. Eher würde das von Pawlewski erhaltene Produkt, identisch mit den von uns erhaltenen, nämlich *o*-Ditolylthioharnstoff gewesen sein, um so mehr da die Schmelzpunktangaben für diesen variieren.

¹⁾ Berger gibt für *o*-Ditolylthioharnstoff als Schmp. 158° und 157° an [(Ber. 12, 1858 (1879)] und Girard [(Ber. 4, 985 (1871)] 165°.

²⁾ Ber. 13, 137 (1880).

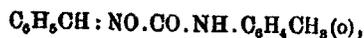
k) Reaktion im geschmolzenen Rohr.

Überläßt man bei gewöhnlicher Temperatur ein äquimolekulares Gemisch von 1,6 g α -Benzaldoxim und 2 g o-Tolylsenföle im geschlossenen Rohr sich selbst, so erhält man nach 2 Tagen eine Ausscheidung von farblosen Krystallen.

Öffnet man (unter den auf S. 275 angegebenen Bedingungen), das Rohr nach 14 Tagen, so ist eine Entwicklung von Kohlenoxysulfid wahrzunehmen (Nachweis wie oben). Die im Rohr ausgeschiedenen Krystalle wurden ebenso wie im vorhergehenden Versuch als o-Ditolythioharnstoff erkannt; das Öl, das die Krystalle durchtränkte, war Benzonitril (durch Verseifung nachgewiesen). Schwefelausscheidung fand auch hier nicht statt.

l) Reaktion in alkalischem Medium

Wenn man in alkoholischer Lösung in Gegenwart von KOH arbeitet (2,4 g Oxim, 3 g o-Tolylsenföle und 1,12 g Kaliumhydroxyd), so scheidet sich zuerst ein krystallines Produkt in seidigen Nadeln ab, das nach Umkrystallisation aus Alkohol bei 124° schmilzt. Erwärmt man in einem Röhrchen eine geringe Menge des Reaktionsproduktes, so nimmt man nach dem Schmelzen und Zersetzung unter Gasentwicklung die Abscheidung einer festen Substanz und den Geruch von Benzonitril wahr. Der Schmelzpunkt dieser festen Substanz (250° nach Umkrystallisieren) deckt sich mit dem von ortho-Ditolytharnstoff (Lachmann).¹⁾ Es handelt sich demnach bei dem Reaktionsprodukt vom Schmp. 124° um Carbo-o-toluido- α -benzaldoxim:



das in der Literatur unserem Wissen nach bisher nicht beschrieben ist. Hierzu stimmt das Verhalten dieses Produktes beim Erhitzen (Zersetzung in Nitril, o-Ditolytharnstoff und CO_2) mit dem der Goldschmidtschen Carbanilido-aldoxime überein.

0,1706 g Subst.: 0,4455 g CO_2 , 0,0921 g H_2O .

$\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_2$	Ber. C 70,86	H 5,55
	Gef. „ 71,21	„ 6,00

¹⁾ Ber. 25, 2598 (1892).

Wie bei der Einwirkung von Phenylsenföl tritt auch hier daneben eine Abscheidung von o-Ditolythioharnstoff (Schmelzpunkt 158°), von Schwefel und von am Geruch erkennbarem Benzonnitril ein (Tab. B).

m) α -Benzaldoxim und p-Tolylsenföl (alkal. Medium)

Wir haben diesen Versuch unternommen, um festzustellen, ob auch hierbei Autoxydationsprodukte entstehen und isoliert werden können. Ein äquimolekulares Gemisch von 1,2g Oxim und 1,5 g p-Tolylsenföl wird in 15 ccm Alkohol gelöst. Zu dieser Lösung fügt man 0,12 g KOH, in 5 ccm Alkohol und wenig Wasser gelöst, hinzu. Die Lösung wird gelb und beginnt nach 2 Stunden farblos, in Rosetten angeordnete Krystalle auszuscheiden.

Nach 3 Tagen hinterläßt diese Lösung nach Verdunsten des Lösungsmittels eine krystalline Masse, die mit einem nach Benzonnitril und Senföl riechenden Öl durchtränkt ist. Nach dem Trocknen wird das Rohprodukt mit Äther gewaschen, mit Alkohol in der Kälte behandelt und filtriert.

Der in Alkohol gelöste Teil gibt mit Wasser einen Niederschlag, der nach Umkrystallisation aus einem Alkohol-Wassergemisch nadelförmige Krystalle, ähnlich denen anderer Oxim-Carbanilidverbindungen, liefert.

Nach wiederholter Umkrystallisation aus demselben Alkohol-Wassergemisch (1:1) zeigen die Krystalle den Schmp. 121°, der mit demjenigen des von H. Goldschmidt¹⁾ aus α -Benzaldoxim und p-Tolylisocyanat dargestellten Carbo-p-toluido-anti-Benzaldoxim $C_6H_5 \cdot CH:NO \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4CH_3$ übereinstimmt. Erhalten 0,58 g Carbo-p-toluidoxim.

Das Produkt zeigt ein dem von Goldschmidt²⁾ bei Carboanilido-benzaldoxim angegebenen, analoges Verhalten beim Erhitzen über dem Schmelzpunkt. (Zersetzung in Nitril, CO_2 und Di-p-Tolylharnstoff.)

Es hat also auch in diesem Versuch mit „anti“-Benzaldoxim und p-Tolylsenföl die Bildung des Autoxydationsproduktes (Carbo-toluido-oxim) stattgefunden.

¹⁾ Ber. 25, 2586 (1892).

²⁾ Ber. 22, 3102 (1889).

Der auf dem Filter gebliebene, in kaltem Alkohol unlösliche Teil wurde in kochendem Alkohol in Lösung gebracht; beim Erkalten schieden sich prismatische Krystalle ab. Auf Grund des Schmelzpunktes (176°) und der Krystallform ist die Substanz als Di-p-tolylthioharnstoff anzusehen, um so mehr als ein ähnlicher disubstituierter Thioharnstoff auch bei der Reaktion mit o-Tolylsenföl erhalten und analysiert wurde.

Aus dem in kaltem Alkohol unlöslichen Teil wurde wiederum eine kleine Menge Schwefel isoliert (Tab. B VIII).

Br. Pawlewski¹⁾ hat bei dieser Reaktion außer Schwefel das gleiche krystalline Produkt vom Schmp. 176° erhalten, aber er hat dies für p-Tolylphenylthioharnstoff gehalten, obwohl Schmelzpunkt und analytische Daten nicht mit dieser Auffassung übereinstimmen.

2. Acetaldoxim und Phenylsenföl

a) Phenylsenföl reagiert mit Acetaldoxim zum Unterschied von anderen Aldoximen unmittelbar unter spontaner Erwärmung. Auch hierbei tritt Entwicklung von Kohlenoxydsulfid ein. Vom Reaktionsprodukt — ein zähflüssiges braunes Öl — hat man durch Ausziehen mit Benzol Krystalle erhalten, die nach zahlreichen Umkrystallisationen in Alkohol, ihrer Krystallform, ihrem Schmelzpunkte und ihrem Stickstoffgehalte nach als Thiocarbanilid identifiziert wurden.

0,1857 g Subst: 14,8 ccm N₂ (16°, 744 mm).

C₁₀H₁₁N₂S

Ber. N 12,28

Gef. N 12,88

Eine Abscheidung von Schwefel konnte nicht festgestellt werden. Daraus dürfte hervorgehen, daß wegen der Heftigkeit der Reaktion mit Acetaldoxim bloß Zersetzung des Senföladitionsproduktes, aber keine Autoxydation derselben stattfindet (Tab. B, I, II, III, IV).

b) Reaktion in geschlossenem Rohr

In ein zum Zuschmelzen vorbereitetes Glasrohr bringt man ein äquimolekulares Gemisch von 1,1 g Oxim und 2,8 g Phenylsenföl ein. Man hält durch Salzeismischung das Ganze

¹⁾ A. a. O.

auf niedriger Temperatur und schmilzt das Rohr zu. Nach kurzer Zeit beginnt die Reaktion unter Selbsterwärmung und Schwarzfärbung des Gemisches (teilweise Verkohlung).

Beim Öffnen des Rohres in der bei anderen Versuchen mit Aldoximen angegebenen Weise, wurde das entwickelte Gas als Kohlenoxysulfid durch die Bildung von Ag_2S in einer alkoholischen Silbernitratlösung erkannt.

Daneben konnte man ebenso wie im vorhergehenden Fall nur Thiocarbanilid isolieren (Tab. B, I—IV).

c) Wenn man Senföl auf Acetaldoxim nicht direkt, sondern in Lösung (Alkohol, Benzol) bei gewöhnlicher Temperatur einwirken läßt, so tritt keine Selbsterwärmung ein und man erhält harzige, gelbe, durchsichtige Massen, aus denen man nur Schwefel abtrennen kann (Autoxydation und Zersetzung).

Es ist hierbei zu erinnern, daß auch bei der Einwirkung von Phenylisocyanat auf aliphatische Aldoxime (Propionaldoxim, Valeraldoxim) H. Goldschmidt¹⁾ zum Unterschiede von dem Verhalten der aromatischen Aldoxime nur zähe Flüssigkeiten erhalten hat, die sich nicht reinigen ließen und in denen sich nach langer Zeit nur Krystalle von Diphenylharnstoff absetzten.

d) Die Reaktion mit o-Tolylsenföl

Eine Toluollösung, die 0,6 g Acetaldoxim und 1,5 g Senföl enthält, wird während 10 Minuten zum Sieden erhitzt und dann bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen.

Nach 12 Stunden scheiden sich seidige Krystalle ab, die nach Umkrystallisation aus Alkohol den Schmp. 156° zeigen und sich mit Di-o-tolythioharnstoff nach ihrer Krystallform und ihrem Stickstoffgehalt identisch erweisen.

Auch findet eine geringe Ausscheidung von Schwefel statt.

0,0742 g Subst.: 7,2 ccm N_2 (17° , 754 mm).

$\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{S}$

Ber. N 10,93

Gef. N 11,11

Der kleinen Mengen der in Reaktion gebrachten Substanzen wegen, wurden andere Reaktionsprodukte nicht nachgewiesen.

¹⁾ Ber. 22, 3105 (1889).

3. Salicylaldoxim und Phenylsenföl

Das Oxim des Salicylaldehyds wurde nach den Angaben von B. Lach¹⁾ dargestellt. Es wurde ein Überschuß von salzsaurem Hydroxylamin verwendet; die Ausbeute war ungefähr die theoretische.

Da dieses Oxim eine phenolische Hydroxylgruppe besitzt, war man darauf gefaßt, daß es ebenso wie mit Isocyanat²⁾, auch mit dieser Gruppe reagierte.

Der Versuch zeigte aber, daß bloß die Oximgruppe nicht die Hydroxylgruppe in Reaktion tritt.

a) Ein äquimolekulares Gemisch von 2 g Salicylaldoxim und 2 g Senföl wird in Aceton gelöst und bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen; nach 3 Tagen ist die Lösung gelb geworden und scheidet Schwefelkrystalle ab.

Nach teilweiser Verdunstung des Lösungsmittels scheidet sich Thiocarbanilid aus, das nach Isolierung, an der Krystallform und am Schmelzpunkt (152°) erkannt wird. Nach völliger Verdunstung hinterbleibt ein Öl, das mit Thiocarbanilid- und Schwefelkrystalle durchsetzt ist.

Nimmt man das Öl in Äther auf, so scheidet der ätherische Extrakt nach einigen Stunden eine kleine Menge von Thiocarbanilid ab. Nach Filtration und Verdunstung des Lösungsmittels bei gewöhnlicher Temperatur bleibt ein gelbbraunes Öl von charakteristischem Geruch, das selbst nach einem Monat nicht krystallisierte.

Wenn man eine Portion von diesem Öl mit Salzsäure destillierte, erhielt man nach Ausschütteln des Destillats mit Chloroform, Salicylsäure (Schmp. 154°). Die Bildung dieses — mit Wasserdampf flüchtigen — Verseifungsproduktes zeigt, daß es sich bei dem entstandenen Öle um das Nitril der Salicylsäure handelte.

b) In zugeschmolzenem Rohr kann man bei dieser Reaktion neben den erwähnten Produkten auch Entwicklung von Kohlenoxysulfid wahrnehmen. Letzteres wurde durch die Bildung von Ag₂S in einer alkoholischen Silbernitratlösung nachgewiesen (Tab. B, I—VIII).

¹⁾ Ber. 16, 1782 (1883).

²⁾ H. Goldschmidt, Ber. 22, 8102 (1889).

Um zu erfahren, ob Senföle im allgemeinen mit Phenolhydroxylgruppen nicht in Reaktion treten, wurde an Stelle des Oxims der Salicylaldehyd selbst der Einwirkung und zwar bei höherer Temperatur unterworfen. Ein äquimolekulares Gemisch von Salicylaldehyd und Phenylsenföl wurde in einem geschmolzenen Rohr während 72 Stunden auf 150—200 erhitzt.

Beim Öffnen des Rohres stellte man fest, daß der Aldehyd nicht in Reaktion trat, daß sich also das Hydroxyl des Salicylaldehyds ebenso indifferent wie die Hydroxyle anderer Phenole verhielt.¹⁾

c) Die Reaktion in alkalischer Lösung

Um zu sehen, ob auch beim Salicylaldoxim, das die „anti“-Konfiguration besitzt²⁾, wie bei anderen α -(anti)-Aldoximen, sich ein Autoxydationsprodukt bildet, haben wir auch hier in alkalischem Medium gearbeitet.

Ein äquimolekulares Gemisch (3 g Oxim und 3 g Phenylsenföl) wird in Alkohol gelöst. Nachdem man 1 g NaOH, in wenig Wasser aufgelöst, hinzugegeben hat, wird es bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen.

Nach einigen Stunden scheidet die intensiv gelbe Lösung Thiocarbanilid aus. Am nächsten Tage gibt man Wasser hinzu und filtriert das gebildete Thiocarbanilid. Darauf neutralisiert man das Filtrat mit HCl und filtriert wiederum die durch Weiterhinzufügen der Säure noch abgeschiedene kleine Menge Thiocarbanilid ab.

Man schüttelt das Filtrat mit Äther aus. Die ätherische Lösung hinterläßt nach dem Verdunsten Salicylsäurenitril als Öl, das im Schwefelsäureexsiccator, diesmal nach einigen Tagen kristallisierte. Die so erhaltenen Krystalle sind leicht gelbgefärbt, aber nach dreimaliger Umkrystallisation aus einem Alkoholwassergemisch (1:2) wurden sie als farblose prismatische, in Rosetten angeordnete Nadeln erhalten. Schmp. 95°, was mit den Angaben von Lach³⁾ und John A. Miller⁴⁾ übereinstimmt.

¹⁾ H. S. Snape, Über einige Phenylthiocarbaminsäureäther, Journ. Chem. Soc. 69, 98—101 (1896).

²⁾ Hantzsch, Ber. 24, 23 (1891); Beckmann, Ber. 26, 2623 (1893).

³⁾ Ber. 17, 1572 (1884);

⁴⁾ Ber. 22, 2797 (1889).

Die Ausbeute beträgt 2 g Thiocarbanilid und 1,5 g Salicylsäurenitril. Schwefelabscheidung tritt ebensowenig wie beim α -Benzaloxim ein. Im Gegensatz zu letzterem aber hat sich bei dem Salicylaloxim das Autoxydationsprodukt (Carbanilidoxim) nicht gebildet (Tab. B, I—IV).

d) Salicylaloxim und o-Tolylsenföl

Wenn man unter den gleichen Bedingungen wie mit Phenylsenföl bei gewöhnlicher Temperatur (S. a) mit o-Tolylsenföl arbeitet, erhält man Di-o-tolythioharnstoff, Schwefel und Salicylsäurenitril.

Das Nitril wurde als Öl erhalten, das jedoch nicht zu Krystallisation zu bringen war, obgleich es länger als einen Monat im Schwefelsäureexsiccator aufbewahrt wurde. Durch Verseifung des Öls wurde wiederum Salicylsäure (Schmp. 155°) erhalten.

* * *

Da die Nitrilabspaltung aus den Additionsprodukten der Aldoxime, wie allgemein aus ihren Säurederivaten direkt nur aus der „syn“-Konfiguration erfolgt¹⁾, so ist diese auch für die Bildung von Salicylnitril aus dem Senföladitionsprodukt anzunehmen.

Es folgt daraus, daß bei der Einwirkung der Senföle auf Salicylaloxim, das bekanntlich die „anti“-Konfiguration besitzt (A. Hantzsch¹⁾), eine Umlagerung des Additionsprodukts vor der Nitrilabspaltung in die syn-Konfiguration stattfinden muß.

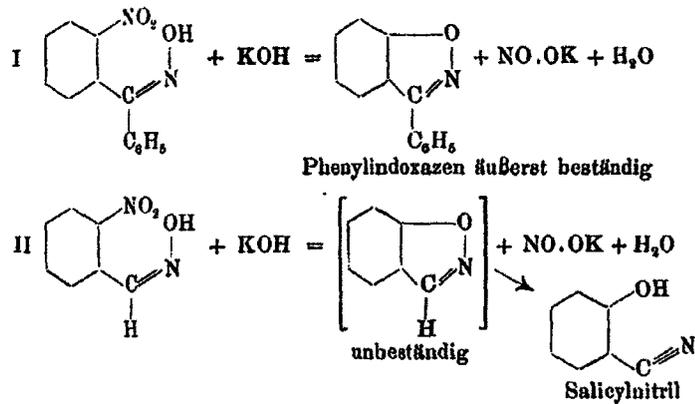
Dieses Ergebnis entspricht der von Beckmann²⁾ angegebenen Bildung von Salicylnitril aus dem Salicylaloxim durch Kochen mit Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid am Rückflußkühler und nachfolgendes Behandeln mit Sodalösung sowie durch Einwirkung von Benzoylchlorid, welches letzteres unter bestimmten Bedingungen das Salicylaloxim zuerst in Oximidobenzoylsalicylaloxim überführt.

Dieses Benzoylderivat liefert beim Erhitzen für sich unter Benzoessäureabspaltung das Salicylnitril.

¹⁾ A. Hantzsch, Ber. 24, 19, 33 (1891).

²⁾ Ber. 26, 2621—24 (1893).

Zur Stütze dieser Möglichkeit würde die Tatsache dienen, daß bekanntlich das *o*-Brom- und *o*-Nitrobenzaldoxim II, das durch Kalieinwirkung, nach Art der ortho-substituierten Benzophenonoxime I das Benzisoxazol (Indoxazen) liefern sollten, wegen dessen Unbeständigkeit, durch sofortige Isomerisierung Salicylnitril bilden.¹⁾



Somit dürfte für Salicylaldoxim die Bildung des Nitrils, nach vorübergehender Entstehung von Benzisoxazol, direkt aus der „anti“-Form ohne vorherige Umwandlung in die „syn“-Form möglich sein.

Es muß wohl betont werden, daß es sich hierbei vorläufig um Betrachtungen theoretischer Natur handelt.

4. α -Anisaldoxim und Phenylsenföl

Das zum ersten Male von Westenberger²⁾ erhaltene α -Anisaldoxim, wurde nach den Angaben Beckmanns³⁾ dargestellt.

Die Substanz, die den von Beckmann angegebenen Schmp. 61° aufweist, wurde unter den folgenden Bedingungen der Einwirkung von Phenylsenföl unterworfen.

a) 2,8 g Oxim und 2,6 g Phenylsenföl werden im 20 ccm 96 prozent. Alkohol gelöst.

Die bei gewöhnlicher Temperatur in einem Becherglas

¹⁾ V. Meyer, Ber. 26, 1253 (1893).

²⁾ Ber. 16, 2993 (1883).

³⁾ Ber. 23, 1687 (1890).

sich selbst überlassene alkoholische Lösung scheidet nach einiger Zeit Krystalle von Schwefel und Thiocarbanilid aus. Nach einer Woche fügt man Wasser hinzu, trennt S und Thiocarbanilid und schüttelt das Filtrat mit Äther aus. Die bei gewöhnlicher Temperatur verdunstete ätherische Lösung hinterläßt ein Öl, das nach einigen Tagen zu einer schwach gelbgefärbten Masse krystallisiert.

Durch Krystallisation aus einem Wasser-Alkoholgemisch erhält man fast farblose prismatische in Rosetten angeordnete Nadeln vom Schmp. 60—61°. Da der Schmelzpunkt allein für das Anissäurenitril¹⁾ nicht maßgebend ist, da er mit dem des α -Anisaldoxims (60—62°) übereinstimmt, war für die Identifizierung die Stickstoffbestimmung notwendig.

Auf Grund hiervon ist das isolierte Produkt als Anissäurenitril erkannt, welches auch aus dem Einwirkungsprodukt von Isocyanat auf Anisaldoxim durch Goldschmidt erhalten worden ist.²⁾

0,1752 g Subst.: 16 ccm N₂ (17°, 754 mm).

C₈H₇NO Ber. N 10,52 Gef. N 10,47

Ausbeute: 1,8 g Thiocarbanilid, 1,6 g Anissäurenitril sowie etwas Schwefel.

b) Reaktion in geschlossenem Rohr

Um auch bei diesem Aldoxim die Entstehung von COS nachweisen zu können, wurde ein äquimolekulares Gemisch von Oxim und Phenylsenföl in ein Rohr eingeschlossen und einige Tage lang bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen. Beim Öffnen des Rohres in der bei anderen Aldoximen angezeigten Weise beobachtete man eine Entwicklung von Kohlenoxysulfid, das auf die gleiche Weise wie in den vorhergegangenen Versuchen nachgewiesen war. Die Versuche a) und b) entsprechen der Tab. B, I α —VIII.

Da auch hier Zersetzung unter Nitrilbildung stattfindet, wird sie wohl auch hier nach Umlagerung der α (anti)- in die „syn“-Konfiguration vor sich gegangen sein.

¹⁾ John A. Miller [Ber. 22, 279 (1889)] gibt für dasselbe den Schmp. 61—62° an.

²⁾ Ber. 22, 3101 (1889).

c) Die Versuche, die zum Zwecke der Isolierung der Carbanilidoverbindung in alkoholisch-alkalischem Medium mit diesem Oxim ausgeführt wurden, haben hier nur zur Abtrennung der oben angeführten Zerfallsprodukte geführt (Thiocarbanilid, Nitril), ohne daß die Bildung des Carbanilido-oxims nachzuweisen gewesen wäre. Es hat sich auch wenig Schwefel in krystallinischem Zustande ausgeschieden (Tab. B, I α —VIII).

5. β -Anisaldoxim und Phenylsenföl.

β -Anisaldoxim (syn) wurde dargestellt, indem ein Strom von getrocknetem Chlorwasserstoff in die ätherische Lösung des α -(anti)-Isomeren geleitet und das gebildete Chlorhydrat nach der Beckmann-Methode¹⁾ durch Soda zersetzt wurde.

0,7 g β -Anisaldoxim (syn) werden in 96 prozent. Alkohol gelöst; zu dieser Lösung fügt man 0,65 g Phenylsenföl hinzu. Nach kurzer Zeit wird das bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassene Gemisch gelb, 7 Stunden später scheiden sich die charakteristischen Krystalle von Thiocarbanilid sowie ein wenig Schwefel ab.

Am nächsten Tage fügt man zu der von Thiocarbanilid und Schwefel befreiten Flüssigkeit Wasser hinzu, behandelt mit wenig Natronlauge²⁾ und schüttelt mit Äther aus. Die ätherische Lösung hinterläßt ein Öl von charakteristischem Geruch, in dem sich noch eine geringe Menge Thiocarbanilid und Schwefel abschieden.

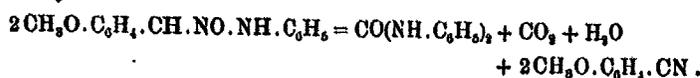
Das Öl wird mit Benzol ausgezogen und filtriert; nach Verdunstung des Lösungsmittels bleibt ein öliger Rückstand, der in einem Schwefelsäure-Exsiccator zu einer leicht gelb gefärbten Masse krystallisiert. Nach Umkrystallisieren aus einem Alkoholwassergemisch wurden kleine Nadeln vom Schmp. 59° bis 60° erhalten.

Obschon der geringen Substanzmenge wegen eine genaue Identifizierung durch Analyse oder Verseifung nicht ausgeführt werden konnte, ist dieses erhaltene Produkt vom Schmp. 59° bis 60° wohl als Anissäurenitril anzusehen.

¹⁾ Ber. 23, 1188 (1890).

²⁾ Um noch vorhandenes Thiocarbanilid möglichst in Lösung zu halten [Rathke, Ber. 12, 772 (1879)].

In diesem Falle ist keine Übereinstimmung mit dem Schmelzpunkt des Aldoxims vorhanden. Außerdem war wohl die Bildung des Nitrils, analog mit dem Verhalten aller vorhergehenden Aldoxime, auch hier zu erwarten. Dasselbe Nitril erhielt schon H. Goldschmidt¹⁾ durch Selbstzersetzung des aus Anisaldoxim und Phenylisocyanat erhaltenen Carbanilido-Anis-syn-Aldoxims:



6. Die Furfuraldoxime und Senföle

Die isomeren Furfuraldoxime, die zuerst von Oderheim²⁾ in Mischung erhalten wurden, sind von Werner³⁾ näher untersucht und von H. Goldschmidt und E. Zanoli⁴⁾ in reinem Zustande dargestellt worden.

Bei der Darstellung des anti-Furfuraldoxims haben wir die Angaben der zuletzt genannten Autoren befolgt.⁵⁾

Was die Darstellung des syn-Isomeren anbelangt, haben wir das Verfahren etwas geändert.

Statt in die Mischung von wäßrigem salzsauren Hydroxylamin, NaOH und Furfurol, die anfangs die beiden isomeren Aldoxime als Natronsalze gelöst enthält, zuerst Kohlensäure einzuleiten und den ätherischen Extrakt mit HCl zu behandeln⁶⁾, wurde direkt Salzsäure (konz.) hinzugefügt; dadurch schied sich das „syn“-Furfuraldoxim krystallinisch aus.

a) Furfur-syn-aldoxim und Phenylsenföl (in alkalischem Medium)

Ein äquimolekulares Gemisch von 3,1 g Oxim und 3,7 g Phenylsenföl wird in Alkohol gelöst. Hierzu gibt man 0,2 g KOH, in einem Alkoholwassergemisch gelöst, hinzu.

Binnen 4—5 Stunden beginnt sich Thiocarbanilid abzuscheiden; daneben treten auch eine geringe Menge Schwefel

¹⁾ Ber. 23, 2166 (1890).

²⁾ Ber. 16, 2983 (1889).

³⁾ Ber. 23, 2336 (1890).

⁴⁾ Ber. 25, 2573 (1892).

⁵⁾ A. s. O. S. 2582.

⁶⁾ Welches auch die Umlagerung des anti- in syn-Konfiguration bewirkt.

und Krystalle von dem Aussehen des Diphenylharnstoffs auf. Nach 24 Stunden fügt man Wasser hinzu und filtriert die ausgeschiedenen Produkte ab. Durch Behandeln mit Alkohol und dann mit CS_2 wurde von der geringen Menge Schwefel und von Thiocarbanilid das schwerer lösliche Carbanilid geschieden. Durch fraktionierte Krystallisation wurden beide rein erhalten. Das Filtrat der direkten Reaktionsmischung wird mit Äther extrahiert.

Der ätherische Extrakt hinterläßt ein schwach gelb gefärbtes Öl von Bittermandelgeruch.

Man destilliert dieses Öl und sammelt die Fraktion zwischen 140 und 150°. Wenn die Reaktion gleichlaufend mit der bei den anderen Aldoximen vor sich geht, so müßte dieses Destillat das Nitril der Brenzschleimsäure enthalten.

Die oben genannte Fraktion wurde nochmals fraktioniert und die zwischen 146—148° übergehenden Anteile gesammelt. Um das Nitril zu identifizieren, wurde eine Portion mit wäßrigem Kali erwärmt.

Nach Neutralisieren der alkalischen Lösung mit Salzsäure wurde Brenzschleimsäure erhalten, identifiziert durch den nach Umkrystallisation gefundenen Schmp. 133°. (Hill¹⁾ gibt den Schmp. 132,5—133°, Schwanert²⁾ 132,6—134,8° an.) Bei diesem Versuche war, wie allgemein in offenen Gefäßen, die COS-Entwicklung nicht leicht erkennbar. Carbanilidoxim war nicht gebildet.

Es sei auch hier erinnert, daß H. Goldschmidt³⁾ bei der Reaktion mit Isocyanat ein wenig beständiges Additionsprodukt (Carbanilodofurfursynaldoxim) erhielt, das bei spontanem Zerfall Diphenylharnstoff und Brenzschleimsäurenitril (Furfuronitril) lieferte. Demnach ist bei diesem Furfursynaldoxim die Reaktion mit Phenylsenföl auch in bezug auf die geringe Beständigkeit des Additionsproduktes völlig analog.

b) Furfur-anti-aldoxim und Phenylsenföl

Durch mehrere Versuche haben wir festgestellt, daß die Reaktion zwischen Phenylsenföl und diesem Oxim in alkoholi-

¹⁾ Am. Chem. Journ. 3, 38 (1881).

²⁾ Ann. Chem. 116, 261 (1860).

³⁾ Ber. 25, 2573 (1892).

scher Lösung zu Gemischen führte, die schwierig zu reinigen waren. Es gelang uns immerhin, Thiocarbanilid, Schwefel und das Nitril der Brenzschleimsäure zu isolieren.

Hier sei einer dieser Versuche angeführt: 1,25 g Furfuraldoxim (anti) wird in 1,50 g Phenylsenföl direkt gelöst. Nach Hinzufügung von 10 ccm Alkohol wird das Ganze sich selbst überlassen (gewöhnliche Temperatur).

24 Stunden nachher fand eine Abscheidung von Schwefel und Thiocarbanilid statt. Man gibt Wasser hinzu, filtriert und trennt in der vorher angegebenen Weise Schwefel und Thiocarbanilid ab. Das Filtrat wird mit Äther ausgeschüttelt, die ätherische Lösung hinterläßt eine geringe Menge eines nach Bittermandelöl riechendes Öl, das der geringen Menge wegen nicht fraktioniert und gereinigt werden konnte.

Wegen der Ähnlichkeit der Reaktionen mit dem Furfur-syn-Aldoxim stellt wohl dieses Öl das dort auch erhaltene und identifizierte Brenzschleimsäurenitril dar.

c) Reaktion in alkoholisch-alkalischem Medium

Ein äquimolekulares Gemisch von 2,5 g anti-Oxim und 8 g Phenylsenföl wird in 25 ccm Alkohol gelöst. Zu dieser Lösung fügt man 0,2 g KOH (in 5 ccm Alkohol gelöst) hinzu.

Nach ungefähr 15 Minuten scheiden sich in der gelbgefärbten Lösung farblose nadelförmige Krystalle aus. Die nach etwa 4 Stunden abfiltrierten Krystalle werden mit Ligroin gewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert.

Man erhält schließlich eine verfilzte Krystallmasse, die aus feinen Nadeln besteht; Schmp. 138°. Die Krystallform und der Schmelzpunkt stimmen mit dem von Goldschmidt¹⁾ bei der Einwirkung des gleichen Oxims auf Phenylisocyanat erhaltenen Produkt überein. Es ist demnach das Carbanilidofurfur-anti-aldoxim. Die Identität unseres Produktes mit dem von Goldschmidt wurde auch durch die Analyse bestätigt:

0,1612 g Subst.: 0,869 g CO₂, 0,0688 g H₂O.

C ₁₂ H ₁₀ N ₂ O ₆	Ber. C 62,60	H 4,85
	Gef. „ 62,43	„ 4,77

¹⁾ Ber. 25, 2584 (1892); 22, 3101 (1889).

Nach Abtrennung des Carbanilidooxims schied sich im Filtrat nach einiger Zeit noch ein Krystallgemisch aus, das unter dem Mikroskop auch die charakteristische Form des Thiocarbanilids neben denen des Furfuraldoximcarbanilids zeigten. Die Bildung des Thiocarbanilids ist also auch hier nachgewiesen (Tab. B, X und I α —IV).

d) Die Reaktion mit o-Tolylsenfölen

Wenn man unter denselben Bedingungen mit o-Tolylsenfölen in alkoholisch-alkalischer Lösung arbeitete, so erhielt man nur den Di-o-tolythioharnstoff, ohne daß die Bildung des Autoxydationsproduktes — des Carbo-o-toluidofurfur-antialdoxims — hätte festgestellt werden können, wie das bei der Reaktion mit Phenylsenfölen stattfand.

Goldschmidt¹⁾ hat mit „anti“-Furfuraldoxim und o-Tolylisocyanat das gleiche Produkt wie mit dem syn-Isomeren erhalten, nämlich Carbo-o-toluido-furfursynaldoxim. In unserem Falle muß also auch eine Umlagerung der anti-Konfiguration des Additionsproduktes (Thiocarbo-o-toluidofurfur-anti-aldoxim) in die syn-Form stattfinden, da der gefundene Di-o-tolythioharnstoff sich nur unter Spaltung dieser syn-Konfiguration gebildet haben konnte (Tab. B, I α , I β —IV).

II. Einwirkung von Senfölen auf Ketoxime

Wir haben die Einwirkung des Phenyl-, ortho- und para-tolylsenföle auf folgende Ketoxime untersucht:

Acetoxim, Methyläthylketoxim, Methylpropylketoxim, Methylisobutylketoxim, Acetophenonoxim, Benzophenonoxim, Resacetophenonoxim und Methyl-p-tolylketoxim.

Die meisten Versuche wurden mit Methyläthylketoxim ausgeführt, da uns dies in genügender Menge zur Verfügung stand.

1. Acetoxim und Senföle

a) Reaktion mit Phenylsenfölen

Das Acetoxim wurde nach den Angaben von Fritz Ullmann²⁾ bereitet. Ein äquimolekulares Gemisch von 5 g frisch

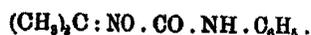
¹⁾ A. a. O.

²⁾ Praktische Arbeiten der organischen Chemie S. 156; Ber. 39, 876 (1906).

hergestelltem Acetoxim und 9 g Phenylsenföl wird in Äther gelöst und bei gewöhnlicher Temperatur in einem Erlenmeyerschen Kolben sich selbst überlassen.

Nach 2 Tagen scheidet sich in der gelbgefärbten Lösung Schwefel ab. Man schüttet die Lösung auf ein großes Uhrglas. Nach Verdunsten des Lösungsmittels fügt man von Zeit zu Zeit Alkohol hinzu, um die Viscosität des Reaktionsgemisches zu vermindern. Nach einigen Tagen hinterbleibt nach Verdunstung des Alkohols eine krystalline Masse, die mit einem Öle von unangenehmen Geruche durchtränkt ist. Die krystalline Masse wird, nachdem sie mit Äther gewaschen und auf einem porösen Teller getrocknet worden ist, in kaltem Alkohol aufgenommen. Man filtriert vom Schwefel ab, zum Filtrat gibt man Wasser hinzu; der dabei sich bildende Niederschlag wird abgepreßt und aus einem Alkoholwassergemisch (1:1) umkrystallisiert.

Nach mehreren Umkrystallisationen in gleichem Lösungsgemisch und darauf in Methylalkoholwassergemisch sind die Krystalle schwefelfrei. Ihr Schmelzpunkt steigt auf 108°, der dem von Goldschmidt¹⁾ für die Carbanilidoverbindung aus Phenylisocyanat und Acetoxim gleichkommt. Es handelt sich hierbei demnach um Carbanilidoacetoxim:



Die Identität unserer Substanz mit der von Goldschmidt wurde auch durch die Elementaranalyse bestätigt.

0,1622 g Subst.: 0,3723 g CO₂, 0,0921 g H₂O. — 0,1816, 0,1991 ccm N₂ (16,5°, 17°, 742, 761 mm).

C ₁₀ H ₁₃ N ₂ O ₂	Ber. C 62,51	H 6,25	N 14,58
	Gef. „ 62,59	„ 6,35	„ 14,40, 14,55

Es wurden erhalten: 5,5 g Carbanilidoacetoxim und 0,63 g Schwefel.

b) Acetoxim und o-Tolylsenföl

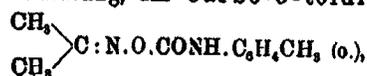
o-Tolylsenföl reagiert mit Acetoxim ebenso wie Phenylsenföl.

Zu einer ätherischen Lösung von 7 g Oxim (1 Mol) fügt

¹⁾ Ber. 22, 3103 (1889).

man 14 g Senföl hinzu und überläßt diese Lösung bei gewöhnlicher Temperatur in einer offenen Flasche sich selbst.

Nach 24 Stunden scheiden sich in dieser gelb gewordenen Lösung Schwefel und an der Gefäßwandung farblose prismatische Krystalle ab. Nach Verdunstung des Lösungsmittels wird das Krystallgemisch auf einem porösen Teller getrocknet, mit ein wenig Äther zur Entfernung des noch hinterbliebenen Öls gewaschen und mit kaltem Alkohol aufgenommen. Vom Schwefel wird abfiltriert, zum Filtrat fügt man kochendes Wasser hinzu, bis zur schwachen Opalescenz. Nach kurzer Zeit bilden sich farblose prismatische Krystalle, die nach wiederholter Umkrystallisation bei 81—82° schmelzen. In Analogie zu den Einwirkungsprodukten anderer Ketoxime mit Senfölen handelt es sich wohl bei diesem schwefelfreien Produkt vom Schmp. 81—82°, trotz der nicht ganz gut stimmenden Zahlen der Stickstoffbestimmung, um Carbo-o-toluidoacetoxim



das bisher noch unbekannt war.

0,1226 g Subst.: 14,2 ccm N₂ (17°, 751 mm).

C₁₁H₁₄O₂N₂ Ber. N 13,58 Gef. N 13,16

Die Ausbeute beträgt 5,3 g Oxim-carbotoluidid.

c) Die Reaktion mit p-Tolylsenföl

Führt man auf die gleiche Art die Versuche unter Verwendung von p-Tolylsenföl durch, so erhält man Carbo-p-toluido-acetoxim (CH₃)₂C:NO.CONH.C₆H₄CH₃ (p) in langen, farblosen Prismen vom Schmp. 105—106°, sehr löslich in verschiedenen organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser. Auch diese Carbotoluidoverbindung war bisher unbekannt.

0,1522 g Subst.: 17,9 ccm N₂ (16°, 756 mm).

C₁₁H₁₄O₂N₂ Ber. N 13,58 Gef. N 13,57

2. Methyläthylketoxim und Senföle. Reaktion mit Phenylsenföl

a) Ohne Lösungsmittel

Dieses Oxim wurde nach den Angaben von A. Jonny¹⁾ dargestellt. Die Ausbeute ist fast die theoretische, wenn man

¹⁾ Über die Acetonoxime, Ber. 15, 2779 (1882).

einen Überschuß von salzsaurem Hydroxylamin nimmt und das Reaktionsgemisch einige Tage lang bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überläßt.

Ein äquimolekulares Gemisch von 8,7 g Oxim und 13,5 g Phenylsenföl wird bei gewöhnlicher Temperatur in einer Krystallisierschale stehen gelassen, ohne Hinzufügung eines Verdünnungsmittels. Das anfangs völlig homogene farblose Gemisch wird nach Verlauf einiger Stunden gelb, zähflüssig und scheidet oktaedrische Schwefelkrystalle aus.

An der Wandung der Krystallisierschale bilden sich lange farblose Prismen. Der Inhalt wird auf ein Uhrglas gegossen, nach einer Stunde ist die Krystallisation durch die ganze Masse hindurch fortgeschritten. Das Krystallgemenge ist mit wenig Öl von unangenehmem Geruche durchtränkt.

Um die Reaktionsprodukte zu trennen, behandelt man das Krystallgemenge mit Alkohol und filtriert vom Schwefel ab.

Beim Hinzugeben von Wasser zum Filtrat scheidet sich ein leicht gelbgefärbtes krystallines Produkt ab, das noch mit Ölsuren verunreinigt ist. Nachdem dasselbe mit wenig Äther ausgewaschen und auf einem Tonteller getrocknet worden ist, wird es aus einem Wasser-Alkoholgemisch (1 : 1) umkrystallisiert.

Nach wiederholter Krystallisation erhält man prismatische Krystalle (wahrscheinlich monokline) vom Schmp 135°, in welchen sich kein Schwefel mehr nachweisen ließ. Aus Alkohol auf dem Objektträger krystallisiert, stellt es unter dem Mikroskop farblose kleine, meist zu Büscheln gruppierte dünne Prismen dar; bei langsamer Krystallisation aus Alkoholwassergemisch: lange, parallel gruppierte durchsichtige Prismen. Sie sind in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln sehr leicht löslich; etwas schwerer löslich in Ligroin. Durch Hinzufügen dieses Lösungsmittels zu der Benzollösung scheidet sich besonders nach dem Reiben mit dem Glasstabe das Produkt ab. In Wasser ist das Produkt unlöslich.

Der Analyse und der Molekulargewichtsbestimmung zufolge muß man dem krystallinischen Produkt die Formel: $C_{11}H_{14}O_2N_2$, zuteilen.

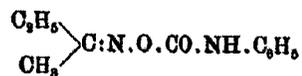
0,2477, 0,1683 g Subst.: 0,5745, 0,3931 g CO_2 , 0,1484, 0,1059 g H_2O . — 0,1420 g Subst.: 17,8 ccm N_2 (22°, 748 mm).

$C_{11}H_{14}O_2N_2$	Ber. C 64,10	H 6,81	N 13,60
	Gef. „ 63,85, 63,70	„ 6,70, 7,00	„ 13,83

Kryoskopie: Lösungsmittel . . .	59,81 g Benzol
Substanz	0,8940 g
Depression	0,878

$C_{11}H_{14}O_2N_2$	Ber. Mol.-Gew. 206	Gef. Mol.-Gew. 206,17
----------------------	--------------------	-----------------------

Da bei der Einwirkung der Senföle auf Acetoxim die erhaltenen schwefelfreien Produkte mit den Carbanilidooximen identisch waren, so ist auch hier anzunehmen, daß der Körper $C_{11}H_{14}N_2O_2$ identisch mit dem aus dem gleichen Oxim und Phenylisocyanat zu erhaltenen, nämlich: Carbanilido-methyläthylketoxim ist.



Um die Richtigkeit dieser Annahme zu kontrollieren und da dieses Carbanilidooxim bisher nicht bekannt war, haben wir es direkt dargestellt aus äquimolekularen Mengen von Methyläthylketoxim und Isocyanat. Das unmittelbar gebildete Additionsprodukt hat die gleiche Krystallform und den gleichen Schmelzpunkt (135°) (Mischungsprobe) wie das mit Phenylsenföl bereitete Produkt. Ausbeute 5 g Oxim-carbanilid und 0,47 g Schwefel.

b) Reaktion in Acetonlösung

Eine Acetonlösung, in der sich ein äquimolekulares Gemisch von 6,7 g Oxim und 10,4 g Senföl befindet, wird bei gewöhnlicher Temperatur in einer offenen Erlenmeyerschen Flasche sich selbst überlassen.

Nach einigen Stunden wird die Lösung gelb und setzt Schwefelkrystalle ab. Nach längerer Zeit (etwa einer Woche) erhält man, infolge Abdunsten des Lösungsmittels, ein Krystallgemenge, aus welchem bei Einhalten der Arbeitsbedingungen des vorhergehenden Versuches neben Schwefel dasselbe Methyläthylketoximcarbanilid isoliert wird, das durch Krystallform, Schmelzpunkt und Elementaranalyse identifiziert wurde.

0,2126 g Subst.: 0,5012 g CO_2 , 0,1923 g H_2O .

$C_{11}H_{14}O_2N_2$	Ber. C 64,10	H 6,81
	Gef. „ 64,25	„ 6,90

20°

Ausbente: 5 g Carbanilido-methyläthylketoxim und 1,02 g Schwefel (83% zersetzte Thioschwefelsäure).

c) Reaktion in alkoholisch-alkalischem Medium

Der Zweck dieses Versuches war, die bei der Autoxydation des Additionsproduktes intermediär gebildete Thioschwefelsäure als Kalisalz zu fassen.

Ein äquimolekulares Gemisch von 1 g Oxim und 1,5 g Phenylsulfid wird in Alkohol (96%) gelöst; man fügt 0,5 g KOH (in 10 ccm Alkohol und ein wenig Wasser gelöst) hinzu.

Die Lösung nimmt eine gelbe Färbung an und nach einigen Stunden (4—5 Stunden) setzen sich farblose Krystalle ab.

Nach 24 Stunden wird abfiltriert. Gewaschen und mit Äther getrocknet, es zeigen sich die Krystalle von anorganischer Beschaffenheit.

Ihre wässrige Lösung zeigte sämtliche Reaktionen der Thioschwefelsäure. Das erhaltene Salz war somit Kaliumthiosulfat.

Eine Abscheidung von Schwefel trat anfangs nicht ein. Zu der vom Kaliumthiosulfat abfiltrierten alkoholisch-alkalischen Lösung fügt man Wasser hinzu; nach 24 Stunden scheidet sich das gleiche Carbanilidooxim ab (Schmp. 135°), wie vorher. Daneben auch eine kleine Menge Schwefel.

In der wässrig-alkoholischen Lösung ist nach Abtrennung der Carbanilidoverbindung und des Schwefels, nachdem man die Reste organischer Verbindungen mit Chloroform entfernt hat, auch schweflige Säure nachgewiesen (Bildung von unlöslichem SrSO_3 und charakteristische Färbung mit $\text{Fe}(\text{CN})_6(\text{NO})\text{Na}_3$).

Durch diesen Versuch in alkalischer Lösung ist die intermediär bei der Autoxydation von Thiocarbanilido-Ketoximen entstehende Thioschwefelsäure sowie deren Spaltungsprodukte: $\text{S}_2\text{O}_3\text{H}_2 = \text{SO}_3\text{H}_2 + \text{S}$, nachgewiesen.

d) Um zu sehen, ob auch hier der Autoxydationsvorgang von Nebelbildung- und Oxyluminescenzerscheinungen, wie sie von M. Delépine¹⁾ bei anderen Autoxydationsvorgängen beobachtet wurden, begleitet ist, haben wir mit diesem Ketoxim,

¹⁾ Bull. soc. chim. 31, 762 (1922).

das uns in größerer Menge zur Verfügung stand, folgenden Versuch unter den von Delépine angegebenen Bedingungen angesetzt:

Wir stellten ein äquimolekulares Gemisch von Oxim und Phenylsenföle in Benzol her. Ein mit dieser Lösung getränkter Streifen Filtrierpapier wurde in einen 5-Literkolben (auf dessen Boden sich einige Tropfen Wasser befanden) aufgehängt und im dunklen Zimmer beobachtet. Obgleich dieser Versuch mehrmals ausgeführt wurde, konnte man weder Oxyluminescenzerscheinungen noch Nebelbildung beobachten.

e) Die Reaktion in der Wärme

Phenylsenföle und Methyläthylketoxim reagieren mit oder ohne Verdünnungsmittel in der Wärme im allgemeinen heftig. Das Reaktionsprodukt ist eine viskose, braune Flüssigkeit, aus der man Thiocarbanilid, und neben Schwefel zuweilen die Carbanilidoverbindung gewinnen kann. Wenn die Reaktion in einem mit Entwicklungsrohr versehenen Probierglas ausgeführt wurde, so ist auch die COS-Bildung nachgewiesen worden (Tab. A, VI, VII und II—V). Die Einwirkung ist demnach mit diesem Ketoxim beim Erwärmen teilweise eine ähnliche wie mit Aldoximen, nur mit dem Unterschiede, daß bei dem Ketoxim auch Carbanilidketoxim sich bildet, was bei Aldoximen nicht der Fall ist.

Von den zahlreichen Versuchen, die wir ausgeführt haben, führen wir die folgenden an:

Ein äquimolekulares Gemisch von 3,4 g Phenylsenföle und 2,2 g Oxim wird in einem Reagenzrohr bis zum Beginn der Reaktion erwärmt; diese setzt sich unter starker Wärmeentwicklung weiter fort. Man erhält nach einigen Stunden eine zähe braune Flüssigkeit, die zu einer klebrigen Masse zusammenbäckt.

Durch wiederholtes Behandeln mit Alkohol und Wasser und Krystallisieren gewinnt man außer Schwefel, Thiocarbanilid sowie eine kleine Menge des bei früheren Versuchen erhaltenen Carbanilidomethyläthylketoxim (Schmp. 135°). Da das Thiocarbanilid bei Ketoximen zum ersten Male erhalten war, wurde es auch durch die Stickstoffbestimmung identifiziert.

0,1880 g Subst.: 14,1 ccm N₂ (14, 760 mm).

$C_{12}H_{11}N_2S$ Ber. N 12,28 Gef. N 12,35

Ein äquimolekulares Gemisch von 7,5 g Phenylsenföl und 4,6 g Oxim in Toluol gelöst, wird im Wasserbade am Rückflußkühler erwärmt. Die Lösung wird zwar gelb, aber findet keine Reaktion statt. Erhitzt man langsam über freier Flamme, so setzt sich die Reaktion — einmal eingeleitet — wie im vorhergehenden Falle von selbst fort. Man erhält wiederum eine zähe braune Masse, in der sich große Thiocarbanilidkrystalle abscheiden, die man mechanisch abtrennen kann. Durch die früher erwähnte Behandlung mit Alkohol und Wasser kann man außer Schwefel und Thiocarbanilid eine kleine Menge Carbanilidomethyläthylketoxim (Schmp. 135°) isolieren. Versuche zur Isolierung des vermutlich auch gebildeten Oxims sind schwerlich auszuführen.

f) Reaktion mit o-Tolylsenföl

Ein äquimolekulares Gemisch von 0,9 g Methyläthylketoxim und 1,5 g o-Tolylsenföl wird auf einem Uhrglas bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen.

Das anfangs homogene und farblose Gemisch nimmt eine gelbe Färbung an; nach 2 Tagen setzen sich Schwefel sowie farblose Krystalle ab.

Die Reaktion geht jedoch langsamer als mit Phenylsenföl vor sich; nach 8 Tagen nimmt man noch den durchdringenden Geruch des Senföls wahr. Nach diesem Zeitraum wird das Reaktionsprodukt, das aus Schwefel und farblosen — mit Öl verunreinigten — Krystallen besteht, auf einer porösen Platte abgepreßt und mit Äther ausgewaschen.

Das Produkt wird mit kaltem Alkohol behandelt und die Lösung vom Schwefel abfiltriert. Beim Hinzufügen von Wasser zum Filtrat erhält man einen krystallinen Niederschlag, der nach Abpressen auf einem Tonteller bei 125–130° schmilzt. Nach wiederholter Umkrystallisation aus Alkoholwassergemisch (2:1) zeigt das gereinigte Produkt merkwürdigerweise den Schmp. 80°.

In Analogie mit dem Reaktionsverlauf mit Phenylsenföl und auf Grund der Stickstoffbestimmung ergibt sich, daß das erhaltene schwefelfreie Produkt Carbo-o-toluido-methyläthylketoxim ist:



das bisher unbekannt war.

0,1936 g Subst.: 21,0 ccm N₂ (22°, 752 mm).

C₁₃H₁₆O₂N₂ Ber. N 12,72 Gef. N 12,44

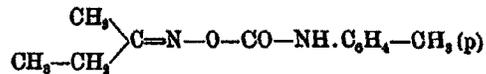
Das erhaltene Carbo-o-toluidid hat ein dem Carbanilido-methyläthylketoxim ähnliches Aussehen. Es ist in Alkohol, Äther, Benzol, CS₂ sehr leicht löslich, aber in Wasser unlöslich.

g) Die Reaktion mit p-Tolylsenföf

Eine ätherische Lösung von molekularen Mengen Methyläthylketoxim (4 g) und p-Tolylsenföf (6,5 g) wurde in einem mit Kork und kurzem Glasrohr versehenen Erlenmeyerschen Kolben bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen. Die Einwirkung tritt langsam ein. Nach 2 Tagen ließ die abgedunstete ätherische Lösung ein gelbes, zähes Öl mit ausgeschiedenen Schwefelkrystallen zurück. Man gab Aceton hinzu, filtrierte vom Schwefel ab und goß die Lösung auf ein großes Uhrglas. Das nach Abdunsten des Acetons zurückbleibende Öl schied wiederum farblose prismatische Krystalle ab, deren Menge sich allmählich vergrößerte. Nach einigen Tagen erhielt man durch Behandeln mit kaltem Alkohol, Filtrieren vom Schwefel und Hinzufügen von Wasser zum Filtrat einen Niederschlag, der wiederholt umkrystallisiert aus wäßrigem Alkohol den Schmp. 146—147° zeigte.

Dies Reaktionsprodukt bildet farblose, glänzende, in organischen Solventien leicht lösliche Nadeln (unter dem Mikroskop lange, dünne, prismatische Krystalle).

Der Stickstoffbestimmung zufolge und in Analogie mit dem Reaktionsverlauf der vorherigen Ketoxime ist das erhaltene Produkt als Carbo-p-toluido-methyläthylketoxim



anzusprechen, das, soviel wir wissen, bisher noch unbekannt war.

0,1264 g Subst.: 15 ccm N₂ (26°, 756 mm).

C₁₃H₁₆N₂O₂ Ber. N 12,72 Gef. N 13,08

Dasselbe Carbo-p-toluidoderivat wurde auch bei einem Versuch erhalten, wo zu der alkoholischen Lösung der Reaktionssubstanzen auch einige Tropfen einer wäßrigen 20prozent. Kalilauge hinzugefügt waren.

In diesem Falle wurde gleichzeitig eine beträchtliche Beschleunigung der Autoxydation nachgewiesen. Die Ausscheidung von Schwefel und dann von farblosen Krystallen (Carbo-p-toluidoderivat) begann schon nach etwa 12 Stunden.

3. Diäthylketoxim und Phenylsenföf

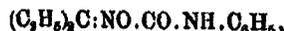
Dieses Oxim wurde nach den Vorschriften von R. Scholl¹⁾ dargestellt.

Eine ätherische Lösung, die 4,4 g (1 Mol) Oxim und 6 g (1 Mol) Senföf enthält, wird in einem offenen Gefäß bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen. Nach ungefähr 12 Stunden scheiden sich aus der Lösung Schwefel und an der Gefäßwandung farblose Krystalle aus. Man gießt die Lösung auf ein großes Uhrglas, um eine größere Oberfläche der Luft-einwirkung darzubieten.

Nach Verdunsten des Lösungsmittels bleibt ein zähflüssiges Öl zurück, das außer Schwefel farblose Krystalle enthält, deren Menge sich nach Ablauf einer Woche nicht mehr vermehrte, obgleich man verschiedene Lösungsmittel zur Herabsetzung der Viscosität des Öles hinzugab. Durch Behandeln des Krystallgemenges mit Alkohol wurde vom ungelösten Schwefel filtriert. Durch Wasser wurde aus dem Filtrat ein krystallinischer Niederschlag erhalten, der auf Tonteller mit Äther gewaschen und getrocknet, im rohen Zustande nach vorangehendem, bei 98° beginnendem Sintern den Schmp. 128° zeigte. Nach Umkrystallisieren aus Alkohol-Acetongemisch sowie weiteren Umkrystallisationen aus Alkohol-Wassergemisch (2:1) erhält man farblose, bei 96—98° schmelzende Krystalle, die ein dem Carbanilido-methyläthylcetoxim ähnliches Aussehen haben. Unter dem Mikroskop: dünne, verästelte und zu Büscheln gruppierte Nadeln. (Herabsetzung des Schmelzpunktes wie bei f) S. 302.)

¹⁾ Über die Einwirkung von Stickstofftetroxyd auf Oxime, Diss. Basel 1890; Ber. 21, 509 (1888).

Auf Grund der Elementaranalyse und der früher gemachten Erfahrungen ergibt sich, daß dieses Produkt Carbanilido-diäthylketoxim ist,



das bisher noch unbekannt war.

0,1459 g Subst.: 0,8489 g CO₂, 0,0941 g H₂O.

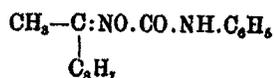
C ₁₁ H ₁₆ O ₂ N ₂	Ber. C 65,45	H 7,27
	Gef. „ 65,21	„ 7,24

Ausbeute: 2,46 g Carbanilido-diäthylketoxim, das sind 25% der Theorie.

4. Methylpropylketoxim und Phenylsenföl

Dieses Oxim wurde nach der Vorschrift von Beckmann dargestellt.¹⁾

Ein äquimolekulares Gemisch von 6 g Oxim und 8 g Phenylsenföl wird in Äther gelöst und in einer offenen Flasche bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen. Nach einigen Stunden tritt eine gelbe Färbung und eine Ausscheidung von Schwefel ein. Nach Verdunsten des Äthers bleibt ein zähflüssiges Öl zurück, das octaedrische Schwefelkristalle sowie farblose Prismen vom Aussehen der anderen Carbanilidoverbindungen aufweist. Wenn man auf gleiche Art nach 8 Tagen wie bei den vorangegangenen Versuchen verfährt, erhält man ein krystallines Produkt vom Schmp. 146°, das seiner Entstehung und dem Stickstoffgehalt nach Carbanilidomethylpropylketoxim ist:



bisher auch unbekannt.

0,0645 g Subst.: 7,4 ccm N₂ (23°, 750 mm).

C ₁₁ H ₁₆ O ₂ N ₂	Ber. N 12,72	Gef. N 12,68
---	--------------	--------------

Es wurden 1,2 g Carbanilido-oxim erhalten (das sind 13% der Theorie).

¹⁾ Beckmann, Zur Kenntnis der Isositroverbindungen, Ber. 20, 2581 (1887).

5. Methylisobutylketoxim und Senföle

a) Methylisobutylketoxim

Was dieses Oxim anbetrifft, so haben wir in der uns erreichbaren Literatur nur die Angabe von Lassieur¹⁾ über den Siedepunkt finden können.

Wir verfahren wie folgt: Man löst 25 g Keton in 60 ccm Alkohol (96^o/_o)^b fügt 25 g salzsaures Hydroxylamin, in wenig Wasser gelöst, und nach und nach eine wäßrige Lösung von 18 g NaOH hinzu.

Das Gemisch erwärmt sich von selbst und es trennt sich eine obere ölige Schicht ab. Man überläßt die Mischung während zweier Tage bei gewöhnlicher Temperatur, und verjagt dann durch Destillation einen Teil des Alkohols. Der Rückstand wurde nach Hinzugabe von Wasser mit Äther ausgeschüttelt. Der ätherische Extrakt wurde, nachdem er mit Chlorcalcium getrocknet war, fraktioniert, indem man die Anteile, die zwischen 170—176° übergangen, sammelte. Dieses Destillat ging, nochmals rektifiziert, bei 175° (dem von Lassieur angegebenen Siedepunkt) fast völlig über. Methylisobutylketoxim ist eine farblose Flüssigkeit von charakteristischem Geruch, der dem des Methyläthylketoxims ähnelt, und folgende Konstanten besitzt:

$$\text{Sdp.} = 175^{\circ}, \quad d_4^{20} = 0,8985, \quad n_D^{20} = 1,456.$$

Ausbeute: 77^o/_o der Theorie.

b) Methylisobutylketoxim und Phenylsenföl

Ein äquimolekulares Gemisch von 5 g Oxim und 6 g Phenylsenföl wird in Benzol unter Zugabe von wenig Alkohol gelöst und bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen.

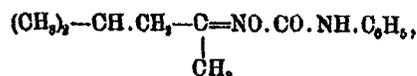
Nach 2 Tagen wird die Lösung schwach gelb; erst nach 24 Stunden tritt eine Abscheidung von Schwefel ein. Nach Verdunsten des Lösungsmittels in einer Schale hinterbleibt eine krystalline Masse, die mit einem Öle von charakteristischem Geruche durchtränkt ist. Diese Krystallmasse wird auf einem Tonteller getrocknet, zur Entfernung des anhaftenden

¹⁾ A. Lassieur, Hydrogénation catalytique de l'aceton, Compt. rend. 156, 798; Chem. Zentralbl. I, 1913, S. 1583.

Öles mit Äther gewaschen und in kalten Alkohol gebracht. Man filtriert vom Schwefel ab, zum Filtrat fügt man kochendes Wasser bis zur Trübung hinzu.

Nach einigen Stunden scheiden sich Krystalle vom Schmelzpunkt 117° ab, die das gewöhnliche Aussehen der Oximcarbanilide haben. Unter dem Mikroskop zeigt dieses Carbanilidoxim lange, feine, zu Büscheln gruppierte Nadeln. Nach zwei Umkrystallisationen aus Wasser-Alkohol ändert sich der Schmelzpunkt nicht mehr.

Der Entstehung und dem C. und H.-Gehalte nach stellt das Produkt vom Schmp. 117° Carbanilido-methylisobutylketoxim vor:



das bisher auch unbekannt war.

0,1419 g Subst.: 0,3477 g CO_2 , 0,0974 g H_2O .

$\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}_2$	Ber. C 66,82	H 7,69
	Gef. „ 66,82	„ 6,66

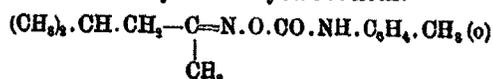
Die Ausbeute an Autoxydationsprodukt beträgt 2 g (20% der Theorie) und 0,45 g Schwefel (64% zersetzter Thioschwefelsäure: 2 Mol. Oxim + 2 Mol. Senföle \rightarrow Thioschwefelsäure \rightarrow S).

c) Reaktion in alkoholisch-alkalischem Medium

Um die Thioschwefelsäure auch hier zu fassen, werden molekulare Mengen (5,8 g Methylisobutyloxim und 6,8 g Phenylsenföle) in 20 ccm Alkohol gelöst und 1 g KOH (das in 15 ccm Alkohol und 5 ccm Wasser aufgelöst wurde) hinzugegeben. Nach 4 Stunden kann man Kaliumthiosulfatkrystalle durch Filtration abtrennen. Wenn man zum alkoholisch-alkalischen Filtrat Wasser hinzufügt, erhält man die oben beschriebene Carbanilidoverbindung vom Schmp. 117° . Hierbei findet keine gleichzeitige Schwefelabscheidung statt, aber aus dem wäßrig-alkoholischen Filtrat der Carbanilidoverbindung ließ sich nach 24 Stunden eine geringe Menge Schwefel gewinnen (aus Thiosulfatzersetzung herrührend). Dieser Versuch beweist wiederum, daß das alkalische Medium die Autoxydation beschleunigt und daß sich tatsächlich Thioschwefelsäure intermediär bildet.

d) Die Reaktion mit o-Tolylsenföl

Wenn man hierbei in ätherischer Lösung, sonst aber wie mit Phenylsenföl arbeitet, erhält man das bisher unbekannte Carbo-o-toluidomethylisobutylketoxim:



in schönen, seidigen Nadeln vom Schmp. 184°.

0,1491 g Subst.: 14,8 ccm N₂ (22°, 746 mm).

C₁₄H₂₀O₃N₂ Ber. N 11,29 Gef. N 10,97

6. Acetophenonoxim und Senföle

Dieses Oxim wurde nach der Vorschrift von A. Jonny¹⁾ dargestellt. Die Ausbeute ist fast theoretisch, wenn man einen Überschuß von salzsaurem Hydroxylamin (1 $\frac{1}{2}$ Mol.) anwendet und die Reaktionsdauer verlängert (4—5 Tage).

a) Die Reaktion mit Phenylsenföl

Die Einwirkung dieses Oxims auf Phenylsenföl erfolgt am vorteilhaftesten in ätherischer Lösung. Die Reaktion, die in diesem Lösungsmittel ziemlich rasch erfolgt, tritt bei den anderen (Benzol, Toluol, CCl₄) viel langsamer ein. Beim Tetrachlorkohlenstoff findet sogar nach 12 Tagen keine nennenswerte Schwefelabscheidung (den Beginn der Reaktion anzeigend) statt.

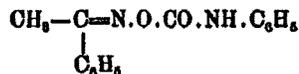
Man löst 12 g Oxim und 12 g Senföl in Äther und überläßt das Gemisch in einer offenen Erlenmeyerschen Flasche bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst.

Nach ungefähr 24 Stunden färbt sich die Lösung intensiv gelb und scheidet Schwefel ab. 5 Tage später gießt man die Lösung auf ein großes Uhrglas; der Äther hinterläßt beim Verdunsten eine viscose Flüssigkeit mit Acetophenongeruch, in welcher sich octaedrischer Schwefel und farblose Krystalle befinden. Das nach einiger Zeit sich vermehrende Krystallgemenge wird auf einen Tonteller gebracht und mit sehr wenig Äther zur Entfernung von Öls Spuren ausgewaschen. Nach dem Trocknen wird das Produkt in einem Becher mit kaltem Alkohol behandelt. Nach dem Abfiltrieren des Schwefels fügt man

¹⁾ Ber. 15, 2781 (1882).

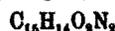
Wasser zum Filtrat; der gebildete Niederschlag wird mehrmals aus einem Alkohol-Wassergemisch umkrystallisiert, bis die qualitative Prüfung keinen Schwefel mehr anzeigt und der Schmelzpunkt konstant bleibt. Man erhält lange prismatische Krystalle, die bei 131,5° schmelzen.

Analog mit den vorangegangenen Fällen und in Berücksichtigung der Elementaranalyse ist dieses Produkt höchstwahrscheinlich das entsprechende, schon bekannte Carbanilidoxim, nämlich Carbanilido-acetophenonoxim:



Der Schmelzpunkt dieser Verbindung liegt aber höher als der von H. Goldschmidt angegebene (126°).¹⁾

0,1807, 0,1834, 0,1562 g Subst.: 0,4759, 0,4727, 0,4028 g CO₂, 0,0886, 0,0876, 0,815 g H₂O. — 0,2661 g Subst.: 22,5 ccm N₂ (19°, 754 mm).



Ber. C	70,86	H	5,46	N	11,00
Gef. „	70,76, 70,24, 70,24	„	5,48, 5,82, 5,88	„	10,74

Ausbeute: 8,3 g Carbanilidoverbindung, also 37% der Theorie und 0,42 g Schwefel (64% der Theorie).

b) Die Reaktion mit o-Tolylsenföle

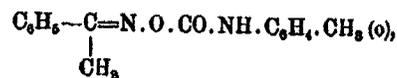
Eine ätherische Lösung von 7 g Oxim und 8 g o-Tolylsenföle wird bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen. Die Reaktion mit diesem Senföle geht sehr langsam vor sich. Nach 8 Tagen ist kaum eine Abscheidung von Schwefel zu konstatieren.

Die ätherische Lösung hinterläßt, auf ein Uhrglas gegossen, ein sehr zähes Öl, das von Zeit zu Zeit zur Herabsetzung der Viscosität mit Alkohol verdünnt wird, um die Krystallisation der Reaktionsprodukte zu erleichtern.

Nach einer Woche scheiden sich neben Schwefel noch ährenförmig gruppierte prismatische Krystalle ab. Das abfiltrierte Krystallgemenge wird nach Auswaschen mit Schwefelkohlenstoff in Alkohol gelöst. Die aus dieser Lösung nach Verdunsten erhaltenen Krystalle stellen, nochmals umkrystalli-

¹⁾ Ber. 22, 8001 (1889).

siert, lange, seidige Prismen vom Schmp. 109° dar. Der Stickstoffgehalt entspricht dem Carbo-o-toluidoacetophenonoxim:



bisher noch unbekannt.

0,1710 g Subst.: 15,2 ccm N₂ (21°, 751 mm).

C₁₆H₁₆O₂N₂ Ber. N 10,40 Gef. N 9,95

Ist in organischen Lösungsmitteln weniger löslich als die vorigen mit Phenylsenföhl dargestellten Carbanilidooxime. Wird aus Benzol durch Ligroin, besonders nach dem Reiben, krystallinisch gefällt. Unter dem Mikroskop: kleine, farblose, hauptsächlich radial-sternförmig und teilweise zu Büscheln gruppierte Nadeln.

Ausbeute: 3 g Autoxydationsprodukt.

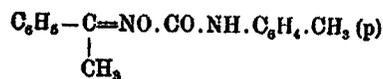
c) Die Reaktion mit p-Tolylsenföhl

Eine ätherische Lösung von 7 g Oxim und 8 g frisch dargestelltes p-Tolylsenföhl wird bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen.

Nach einer Woche beginnt die intensiv gelbrote Flüssigkeit Schwefelkrystalle und prismatische Nadeln abzuscheiden.

Das Reaktionsprodukt wird nach Verdunsten des Lösungsmittels in der Kälte in einem Aceton-Alkoholgemisch gelöst. Der Schwefel wird abgetrennt.

Beim Hinzufügen von kochendem Wasser zum Filtrat fällt die Carbanilidoverbindung aus. Dieses Rohprodukt im Alkohol-Wassergemisch (2:1) gelöst, mit Tierkohle entfärbt, gab nach dreimaligem Umkrystallisieren aus demselben Gemisch farblose, prismatische Krystalle vom Schmp. 126°. Im Stickstoffgehalt entsprechen sie dem bisher unbekanntem Carbo-p-toluidoacetophenonoxim



0,1450 g Subst.: 13 ccm N₂ (21°, 751 mm).

C₁₆H₁₆O₂N₂ Ber. N 10,40 Gef. N 10,02

Auch dieses Produkt ist in Alkohol, Benzol und Äther schwerer löslich als die anderen Oximcarbanilide.

Die Ausbeute an Autoxydationsprodukt beträgt 4 g.

d) Die Reaktion mit Allylsenföl

Die Einwirkung dieses Senföls auf Aldoxime (Benzaldoxime) sowie auf Ketoxime (Methyläthylketoxim, Acetoxim und Acetophenonoxim) ergibt viscose Öle mit Senfölguruch, die nach einiger Zeit zu glasigen Massen erstarren, aus denen sich nur Schwefel isolieren läßt.

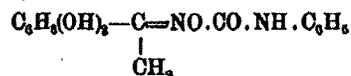
Alle Versuche, ein krystallisiertes Produkt zu isolieren, sind gescheitert. Die Ausscheidung von Schwefel beweist aber, daß auch hier Autoxydationen stattfinden.

7. Resacetophenonoxim und Phenylsenföl

Um zu erfahren, ob auch bei den Ketoximen wie bei dem Salicylaldoxim die phenolischen Hydroxylgruppen nicht in Reaktion treten, haben wir Phenylsenföl auf Resacetophenonoxim einwirken lassen.

Resacetophenon wurde nach der Vorschrift von Nencki und Silber¹⁾ und das Oxim nach der Angabe von Wechsler²⁾ dargestellt.

Indem man in gleicher Weise wie beim Acetophenonoxim verfährt, erhält man aus 3 g Oxim und 2 g Phenylsenföl nach einer Woche neben Schwefel, ein in schwach gelben Nadeln krystallisiertes Produkt, das bei 118—120° schmilzt. Der Stickstoffgehalt entspricht dem bislang unbekanntem Carbanilidoresacetophenonoxim:



0,1260 g Subst.: 11 ccm N₂ (23°, 748 mm).

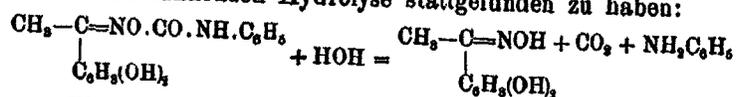
C₁₆H₁₄O₄N₂ Ber. N 9,80 Gef. N 9,62

Ebenso wie beim Salicylaldoxim reagiert auch hier nur die Oximgruppe, aber nicht die phenolischen Hydroxyle.

¹⁾ Dies. Journ. [2] 23, 147 (1881).

²⁾ Monatsh. 15, 239 (1894).

Die Versuche, die bei der Ausführung der Reaktion im Verhältnis vom 3 Mol Phenylsenföl auf 1 Mol Oxim gemacht wurden, haben zu dem gleichen Ergebnis geführt. Beim Aufbewahren zersetzt sich nach einigen Tagen das Carbanilidoresacetophenonoxim vom Schmp. 118—120°, indem sich ölige Tropfen von Anilin bilden. Der feste Zersetzungsrückstand besitzt nach Auswaschen mit Äther und Abpressen auf einem Tonteller den Schmelzpunkt vom Resacetophenonoxim (198°). So scheint der Zerfall infolge einer dem noch vorhandenem Wasser zu dankenden Hydrolyse stattgefunden zu haben:



Wegen der geringen Ausbente an diesem Produkt konnte nicht nachgeprüft werden, ob das vollkommen getrocknete Präparat längere Zeit haltbar ist.

Bei einem anderen Versuch wurde festgestellt, daß *o*-Tolylsenföl auf Resacetophenonoxim nicht einwirkt. Das entspricht der Erfahrung, daß die Einwirkung des *o*-Tolylsenföls allgemein weniger energisch ist und daß auch Resacetophenonoxim mit Phenylsenföl träger reagiert.

8. Benzophenonoxim und Phenylsenföl

Eine ätherische Lösung von 8 g Oxim und 5,5 g Senföl wird bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen.

Nach einigen Stunden nimmt die Lösung gelbe Farbe an. 24 Stunden später beobachtete man eine Ausscheidung von Schwefel sowie prismatische Nadeln. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels fügt man zum Reaktionsprodukt Äther hinzu und filtriert. Auf dem Filter bleibt ein Kristallgemenge zurück. Aus diesem gewinnt man nach Behandeln mit Alkoholwassergemisch Schwefel und ein krystallinisches Produkt, das nach wiederholtem Umkrystallisieren den Schmp. 176° zeigt. Dieser ist identisch mit dem Schmelzpunkte von Carbanilidobenzophenonoxim, das zuerst von H. Goldschmidt¹⁾ aus Benzophenonoxim und Phenylisocyanat erhalten wurde. Die Analyse bestätigte die Identität beider Produkte.

¹⁾ Ber. 22, 3103 (1889).

0,1825 g Subst.: 0,3693 g CO₂, 0,0616 g H₂O.

C ₁₀ H ₁₀ O ₂ N ₂	Ber. C 75,94	H 5,07
	Gef. „ 76,09	„ 5,20

Ausbeute: 3 g Oximcarbanilid, also 23% der Theorie.

9. Tetramethyldiaminobenzophenonoxim

reagiert weder in der Kälte noch in der Wärme mit Senfölen. Ein Gemisch von 2,5 g Oxim und 1,5 g o-Tolylsenfö (in Alkohol gelöst) scheidet selbst nach 2 Monaten das unveränderte Oxim aus. Eine Einwirkung trat auch mit Phenylsenfö nicht ein.

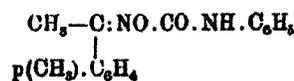
10. Methyl-p-tolyketoxim und Phenylsenfö

Dieses Oxim wurde nach den Angaben von Wiedemann-Bladin¹⁾ dargestellt.

Eine alkoholische Lösung von 3,1 g Oxim und 3 g Phenylsenfö wird bei gewöhnlicher Temperatur in einem offenen Gefäß sich selbst überlassen. Nach 13 Stunden scheidet sich Schwefel aus.

Die auf ein Uhrglas gegossene Lösung hinterläßt nach Verdunsten des Lösungsmittels ein Öl, das im Geruch an das ursprüngliche Keton erinnert. Dieses Öl schied zuerst am Rande des Uhrglases eine geringe Menge farblose prismatische Krystalle aus und krystallisierte erst nach 14 Tagen durch seine ganze Masse hindurch. Nach Behandlung mit Alkohol und Wasser konnten außer Schwefel prismatische Krystalle durch Spuren von Öl verunreinigt, abgetrennt werden.

Die Krystalle zeigen nach Auswaschen mit Ather und Ligroin und Umkrystallisieren aus Alkoholwassergemisch den Schmp. 112°, der nach erneuten Umkrystallisationen sich nicht mehr ändert. Angesichts ihrer Bildungsweise und ihres Stickstoffgehaltes bestehen diese Krystalle aus Carbanilidomethyl-p-tolyketoxim:



das bisher noch nicht bekannt war.

¹⁾ Ber. 19, 537 (1886).

0,1484 g Subst.: 13,4 ccm N₂ (16°, 748 mm).

C₁₀H₁₀O₂N₂ Ber. N 10,40 Gef. N 10,81

Die Ausbeute an diesem Autoxydationsprodukt ist sehr gering.

III. Versuche zur Modifikation der Autoxydationsvorgänge

a) Reaktion in Kohlendioxydatmosphäre

Um sicher den Einfluß der Luft bei den hier untersuchten Vorgängen klar an den Tag zu legen, wurden Phenylsenfölsäure und Methyläthylketoxim in einer CO₂-Atmosphäre in Einwirkung gebracht.

7 g Methyläthylketoxim, durch wiederholte Destillation gereinigt (Sdp. 149—151°), wurden in 20 ccm mit Chlorcalcium getrocknetem Benzol gelöst und 13,5 g Phenylsenfölsäure (in 10 ccm Benzol gelöst) hinzugefügt.

Das Lösungsgemisch wurde in einem kleinen Erlenmeyerkolben auf 5—8° abgekühlt und unter eine Exsiccatorglocke gesetzt, die Luft wurde durch Kohlensäure verdrängt und das Gemisch in CO₂-Atmosphäre längere Zeit stehengelassen.

Nach 5 Stunden war das Gemisch noch farblos, erst nach 19 Stunden nahm es eine gelbliche Färbung an und an der Wandung des Kölbchens setzten sich wenige farblose Krystalle ab. Erst nach 45 Stunden konnte man in der rotgewordenen Lösung Schwefelkrystalle beobachten.

Die Benzollösung wurde nach 3 Tagen filtriert. Man trennte auf diese Weise vorläufig 0,7 g Schwefel ab.

Das Filtrat hinterließ nach Verdunsten des Lösungsmittels ein unangenehm riechendes Öl, in dem sich farblose Krystalle und Schwefel langsam abschieden. Man behandelte das Krystallgemenge mit kaltem Alkohol und trennte noch 0,4 g Schwefel durch Filtration ab. Beim Hinzufügen von Wasser zum Filtrat schied sich ein krystalliner Niederschlag aus. Nachdem er getrocknet und auf Tonplatte mit Äther ausgewaschen, wurde aus einem Alkoholwassergemisch mehrmals umkrystallisiert.

Man erhielt lange farblose Prismen vom Schmp. 135°, der mit dem des Carbanilidomethyläthylketoxims identisch ist. (Auch

durch Mischprobe kontrolliert.) Obschon dieser Versuch nicht unter ganz strengem Luftabschluß ausgeführt war, zeigte er doch genügend, daß bei verminderter Luftfeuchtigkeit die Reaktion beträchtlich verlangsamt wird.

Die Schwefelabscheidung (der sicher erkennbare Beginn der Reaktion) trat in diesem Versuch erst nach 45 Stunden ein, bei vollkommener Luftgegenwart aber, schon nach einigen Stunden.

Indem auch in diesem Versuche dieselben Reaktionsprodukte (Schwefel und Ketoximcarbanilid) erhalten wurden wie bei unbeschränkter Luftgegenwart, folgt, daß die Einwirkung des Senföls auf Ketoxim denselben Verlauf nahm.

Andere Versuche um die Luftfeuchtigkeit zu vermindern

Ein äquimolekulares Gemisch von Methyläthylketoxim und Phenylsenföle wurde ohne Lösungsmittel in eine kleine Krystallisierschale unter einen gut schließenden Exsiccator gesetzt und an der Wasserstrahlpumpe evakuiert.

Erst nach 24 Stunden war eine geringe Abscheidung von oktaedrischen Schwefelkrystallen und in Rosetten gruppierten farblosen prismatischen Krystallen wahrnehmbar.

Nach dem Öffnen des Exsiccators trat in dem zähen, öligen Reaktionsprodukt in sehr kurzer Zeit (etwa 15 Minuten) eine sehr reiche Krystallabscheidung ein. Daraus wurde neben Schwefel dasselbe Additionsprodukt: Carbanilidomethyläthylketoxim (Schmp. 135°) erhalten.

Dieser Versuch zeigt ebenso wie der vorige (in CO₂-Atmosphäre) die Notwendigkeit der Luftgegenwart für den Verlauf der Reaktion.

b) Die Reaktion in zugeschmolzenem Rohr

Ein äquimolekulares Gemisch von Methyläthylketoxim und Phenylsenföle wurde in ein Glasrohr eingeschlossen und bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen. Nach einigen Stunden zeigt sich eine geringe Abscheidung von Schwefel und Carbanilidooxim. Die Reaktion hörte bald auf; nach 8 Tagen konnte man keine weitere Änderung des gelben Gemisches — das die Konsistenz von Honig aufweist — wahrnehmen.

Nachdem in der bei Aldoximen angegebenen Weise das Glasrohr in Verbindung mit einer kleinen, alkoholischen Silbernitrat enthaltenden Waschflasche gesetzt und geöffnet war, konnte man keine Gasentwicklung feststellen; im Gegenteil aber fand hier eine kleine Absorption statt. Der Inhalt des Rohres krystallisiert sofort nach dem Öffnen durch die ganze Masse hindurch. Aus derselben erhielt man wie früher außer Schwefel noch Carbanilidomethyläthylketoxim (Schmp. 135°).

Dieser Versuch hat erstens gezeigt, daß bei der Reaktion zwischen Senfölen und Ketoximen bei gewöhnlicher Temperatur keine Entwicklung von Kohlenoxysulfid auftritt, zum Unterschied von der Reaktion mit Aldoximen.

Gleichzeitig gibt die beim Öffnen des geschlossenen Glasrohres eingetretene Absorption einen Beweis dafür, daß die im Rohr eingeschlossene Luft durch die zwischen Senföl und Ketoxim stattgefundene Reaktion teilweise verbraucht war, daß also Autoxydation stattfand.

c) Reaktion in Gegenwart von Salpetersäure

Im Hinblick auf die von Storch¹⁾ erhaltenen Resultate, dem es gelang, bei der Oxydation von Thioharnstoff in Gegenwart von Salpetersäure ein intermediäres Disulfid als Nitrat zu isolieren, haben wir Versuche ausgeführt, um zu erfahren ob auch bei der Senföleinwirkung auf Ketoxime etwa die entstehenden Disulfide als schwer lösliche Nitrate zu isolieren sein würden.

Indem wir äquimolekulare Gemische von Phenylsenföl und Methyläthylketoxim in Acetonlösung in Gegenwart von Salpetersäure ($d = 1,2$) und ein andermal in Gegenwart von alkoholischer Calciumnitratlösung einwirken ließen, wurden die früher angegebenen Reaktionsprodukte (S und Carbanilidomethyläthylketoxim) erhalten, ohne daß die Bildung von schwerlöslichen Disulfidnitraten zu beobachten gewesen wäre.

Dieses negative Ergebnis war auch zu erwarten, da schon das Nitrat des durch Oxydation von Thioharnstoffs erhaltenen stärker basischen Carboamidoimidodisulfids (Storch) sehr wenig beständig ist (vgl. S. 251).

¹⁾ Storch, *Monatsh.* **11**, 458, 470 (1890).

IV. Senföle und Diketonoxime

Während die Oxime der einfachen Ketone im allgemeinen leicht mit Senfölen reagieren, treten die Monoxime der α -Diketone, weder in der Kälte noch in der Wärme, in Reaktion ein. Ein äquimolekulares Gemisch von Diacetylmonoxim (Kahlbaum) mit Phenylsenfölen in ätherischer Lösung wird in einem offenen Gefäß bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen.

Die Lösung läßt nach einigen Wochen nach Verdunsten des Äthers unangegriffenes Oxim und Senföle zurück.

Auch beim Erhitzen bis zum schwachen Sieden tritt keine Reaktion ein.

Versuche mit α - und β -Benzilmonoxim

Ein äquimolekulares Gemisch von α -Benzilmonoxim¹⁾ und Phenylsenfölen in Acetonäther gelöst, wird 9 Tage lang bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen.

Nach dieser Zeit scheidet sich durch Verdunsten des Lösungsmittels das unveränderte krystallisierte Oxim, durchtränkt von Senfölen, aus.

Wenn man unter denselben Bedingungen mit β -Benzilmonoxim arbeitet, erhält man nach 10 Tagen ebenfalls das Oxim krystallisiert zurück, diesmal in langen Prismen mit Senfölen durchsetzt. Schmelzpunkt nach Auswaschen 114° .

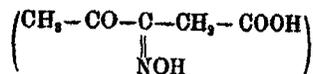
Beim Erwärmen von α - wie auch β -Benzilmonoxim mit Phenylsenfölen in benzolischer Lösung am Rückflußkühler 2 Stunden lang, stellt man ebenso fest, daß keine Reaktion stattgefunden hat.

o-Tolylsenföle reagiert, wie zu erwarten war, ebensowenig mit den Diketonmonoximen. Desgleichen reagiert Dimethylglyoxim (Kahlbaum) weder in der Kälte noch bei längerem Erhitzen in Benzollösung mit Phenylsenfölen.

V. Isonitrosolävulinsäure und Phenylsenföle

Da die α -Isonitrososäuren auch die $-\text{CO}-\text{C}=\text{NOH}$ -Gruppe enthalten, haben wir Phenylsenföle auf α -Isonitrosolävulinsäure:

¹⁾ Nach den Angaben von V. Meyer und Auwers dargestellt, Ber. 22, 543 (1889).



einwirken lassen, um zu erfahren, ob auch hier das Ausbleiben einer Reaktion festzustellen sei.

Diese Säure wurde durch Nitrosierung von Acetylbernsteinsäure¹⁾ nach dem Verfahren von Karl Thal²⁾ dargestellt.

Eine kleine Menge dieser Säure (0,5 g) wird in einem Alkoholäthergemisch gelöst und mit der berechneten Menge von Phenylsenföl (0,46 g) versetzt. Das Ganze überläßt man bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst.

Nach 24 Stunden scheidet sich durch teilweise Verdunstung des Lösungsgemisches unangegriffene Isonitrosolävulinsäure, die mit Senföl durchtränkt ist, ab.

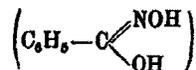
Diese Säure verhält sich also Senföl gegenüber in gleicher Weise wie die Monoxime von Diketonen.

Die Reaktion wurde nicht in der Wärme ausgeführt, weil sich in diesem Falle die Säure zu Diacetylmonoxim führt³⁾, das nicht mit Senföl reagiert.

VI. Benzhydroxamsäure und Phenylsenföl

Weil bei Isonitrosoketonen (Ketonmonoximen) das Ausbleiben der Reaktionsfähigkeit mit Senfölen nachgewiesen worden ist, wurde untersucht ob auch bei anderen gemischten die Oximgruppe besitzenden Funktionen die Reaktion ausblieb. In dieser Hinsicht wurde die Einwirkung des Phenylsenföls auf Benzhydroxamsäure⁴⁾ untersucht.

Folgende Versuche haben gezeigt, daß eine Einwirkung der Senföle auch auf diese Säure



nicht eintritt.

Ein äquimolekulares Gemisch von 1,2 g Benzhydroxamsäure und 1,2 g Phenylsenföl wurde in Ätheracetone gelöst und bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen. Nach 3 Tagen ist noch keine Veränderung eingetreten.

¹⁾ Joh. Spencer, Ann. Chem. 283, 166 (1894).

²⁾ Karl Thal, Ber. 25, 1718 (1892).

³⁾ V. Meyer u. P. Jacobsen, I, II, 1178 (1913).

⁴⁾ Die bekanntlich tautomer reagiert.

Nach 12 Tagen hinterbleibt beim Verdunsten des Lösungsmittels ein Öl von durchdringendem Senföleruch, in dem sich Krystalle der unveränderten Benzhydroxamsäure abgeschieden haben (Schmp. 124). Senföl hat also als Lösungsmittel gewirkt.

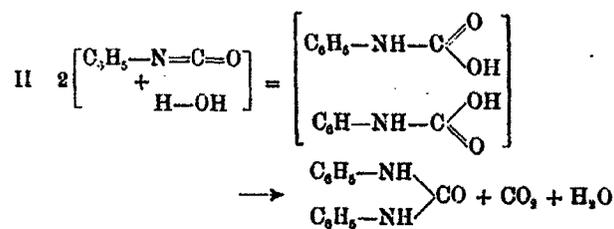
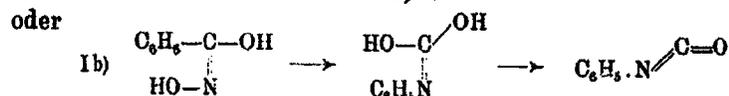
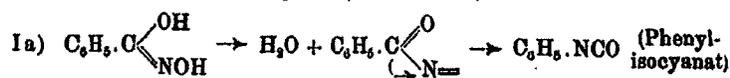
Bei einem anderen Versuch wurden molekulare Mengen von Säure und Phenylsenföl während einiger Minuten bis zum Sieden erhitzt und das Gemisch in eine Krystallisierschale gegossen. Es entstehen Krystallnadeln, die mit Phenylsenföl durchtränkt sind. Diese Krystalle, auf einer Tonplatte gewaschen, wurden aus kochendem Alkohol umkrystallisiert.

Der Krystallform, dem Schmelzpunkt und der Stickstoffbestimmung zufolge, sind die isolierten Krystalle als Diphenylharnstoff erkannt worden.

0,1264 g Subst.: 14,2 ccm N₂ (16°, 755 mm).

C₁₂H₁₂N₂O Ber. N 18,22 Gef. N 12,94

Die Bildung des Diphenylharnstoffs ist in unserem Versuche wohl einer intramolekularen Umlagerung der Benzhydroxamsäure, wie sie Stiglitz¹⁾ formuliert, zu verdanken.



Ch. Dewitt Hard²⁾ hat aus Benzhydroxamsäure und Phenylisocyanat ein Additionsprodukt, beim Erwärmen aber wie bei unserem Versuche auch nur Diphenylharnstoff erhalten.

¹⁾ Stiglitz, Am. chem. Journ. 18, 75 (1896).

²⁾ Ch. Dewitt Hard, Reaction of phenylhydroxyures. Am. chem. Journ. 45, 1485 (1923).

Über 5,6-5',6'-Dibenzo-N,N'-dihydro-1,2-1',2'-anthrachinonazin

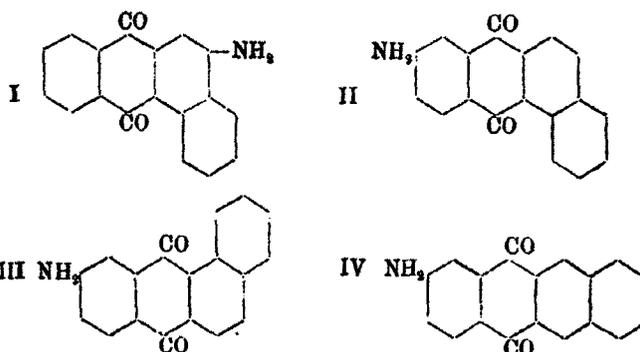
Von Erw. Schwenk und Hans Waldmann

(Eingegangen am 27. September 1930)

Seit der Entdeckung des N,N'-dihydroanthrachinonazins (Indanthrenblau) im Jahre 1901 ist eine Reihe von Abkömmlingen dieses schönen Farbstoffs beschrieben worden. Keines dieser Derivate hat aber einen Farbton gegeben, der von dem Blau des Grundkörpers stark abweicht.

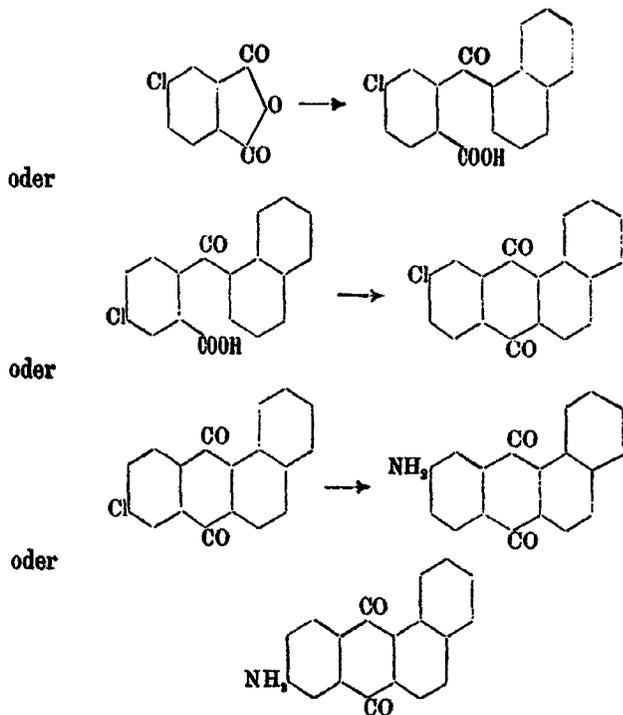
Es schien uns deshalb wertvoll, einen Versuch zu unternehmen, um durch Anfügung von Benzolringen an das Gerüst des Stammkörpers eine Verschiebung des Farbtons zu erreichen. Man konnte annehmen, daß die beabsichtigte Erweiterung des im N,N'-Dihydro-1,2-1',2'-anthrachinonazins vorliegenden Ringsystems in dem erwähnten Sinne eine Wandlung der blauen Farbe des Farbstoffs nach Grün hervorrufen würde, weil z. B. der blaue Indigo durch die gleiche Erweiterung seines Ringsystems in die verschiedenen Naphtindigos übergeht, die blaugrüne Färbung zeigen.

Als Ausgangsmaterial kamen für das gewünschte Ziel die folgenden Amine der Benzanthrachinonreihe in Betracht.



Das erste dieser Amine ist im D.R.P. 280455¹⁾ für die Herstellung von grauen Küpenfarbstoffen benutzt, aber nicht näher beschrieben worden.²⁾ Wir konnten nach der üblichen Methode der Kalischmelze aus ihm keinen Indanthrenfarbstoff gewinnen. Das vierte der oben angeführten Amine konnte bisher nur in so geringen Mengen aus dem zugehörigen Chlorbenzanthrachinon erhalten werden, daß eine weitere Verarbeitung noch nicht möglich war.

Ein Amin, dem eine der beiden Formeln II oder III zukommen muß, ist im D.R.P. 234917³⁾ erwähnt, aber nicht näher gekennzeichnet worden. Wir wählten als Darstellungsweg die durch folgende Formeln gekennzeichnete Reaktionsreihe.

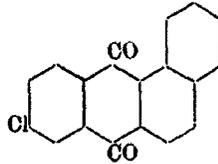


¹⁾ Frdl. Bd. X, S. 701.

²⁾ Eine Beschreibung dieses sowie des Amins der Formel II oder III ist inzwischen in diesem Journ. [2] 127, 206 (1980) gegeben worden (Waldmann).

³⁾ Frdl. Bd. X, S. 584. Vgl. vorstehende Anmerkung.

Bei der Kondensation des durch Chlorieren in alkalischem Medium leicht zugänglichen 4-Chlorphthalsäureanhydrids mit Naphthalin erhielten wir ein wohl nicht einheitliches Rohprodukt, das die beiden möglichen Naphthoylchlorbenzoesäuren enthalten dürfte, und das wir als solches zur weiteren Verarbeitung benutzen konnten. Der Ringschluß dieser Rohsäure mit Hilfe von konz. Schwefelsäure macht keine Schwierigkeiten; er liefert aber nur schlechte Ausbeuten. Da bei dieser Reaktion immer große Mengen des Ausgangsmaterials in Sulfosäuren übergehen, so wird man nicht fehlgehen, wenn man annimmt, daß die eine der beiden Naphthoylchlorbenzoesäuren besonders leicht sulfiert wird, so daß das schließlich isolierte Chlorbenzanthrachinon wohl zum großen Teil recht einheitlich sein dürfte. Aus Versuchen, über die der eine von uns (Waldmann) noch berichten wird¹⁾, schließen wir, daß das Rohprodukt der Kondensation hauptsächlich das 2-Chlor-5,6-benzanthrachinon der Formel enthält

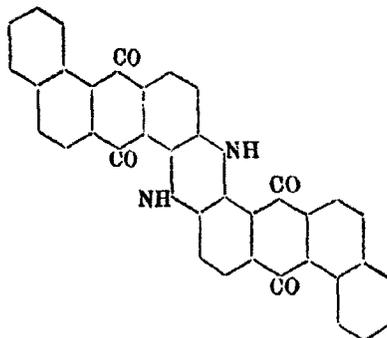


Aus dem rohen Chlorbenzanthrachinon läßt sich durch Umsetzung mit Ammoniak unter Druck leicht das zugehörige Aminoanthrachinon erhalten, das sich durch Verschmelzen mit Kali in üblicher Weise in den gesuchten Farbstoff überführen läßt. Man wird diesem auf Grund des vorstehend Angeführten wohl die Formel des 5,6-5',6'-Dibenzo-N,N'-dihydro-1,2-1',2'-anthrachinonazins geben dürfen (vgl. S. 323).

Erwartungsgemäß zeigt der so gewonnene Farbstoff nach gehöriger Reinigung einen schönen, rein bläulichgrünen Farbton. In seinen Eigenschaften ist er ein völliges Analogon des N,N'-Dihydro-1,2-1',2'-anthrachinonazins. Wie dieses gibt er mit alkalischer Hydrosulfidlösung eine Küpe von tiefblauer Farbe, die aber sehr leicht durch weitergehende Reduktion in ein schmutziges Braunviolett übergeht. Man muß annehmen,

¹⁾ Im Druck.

daß die blaue Küpe dem Dihydro-, die braunviolette dem Tetrahydrofarbstoff entspricht. Aus diesen Küpen zieht der Farbstoff mit der rein blauen Farbe der Dihydroverbindung auf die Baumwollfaser. Nur sehr langsam findet die Umwandlung dieser Reduktionsstufe auf der Faser in den eigentlichen



grünen Farbstoff statt. Durch Chloren auf der Faser geht die Färbung in ein gelbes Grün über, das dem Azin des Farbstoffs entspricht und das durch Behandlung mit verdünnter Hydrosulfidlösung wieder die ursprüngliche bläulichgrüne Färbung wiedergibt.

Der Farbstoff dürfte identisch sein mit dem im Beispiel 9 des D.R.P. 476811 beschriebenen, aber auf anderem Weg erhaltenen grünen Farbstoff.

Beschreibung der Versuche

2-Chlor-5,6-benzanthrachinon

49 g der rohen, nach dem D.R.P. 234917 dargestellten 2(1)-naphthoyl-4-chlorbenzoesäure werden unter Rühren in 460 g konz. Schwefelsäure eingetragen, die im Wasserbade auf 58 bis 60° Innentemperatur gebracht wurde. Es wird auf dieser Temperatur 1 1/2 Stunde gehalten und dann auf Eis geschüttet. Nach dem Absaugen wird zuerst mit Wasser und dann mit Sodälösung ausgekocht. Man erhält so 22 g eines feinen Pulvers von gelber Farbe, das einen Schmelzpunkt von etwa 160° zeigt, der durch mehrfaches Umkrystallisieren aus Eisessig auf 222—223° gebracht wird.

0,2086 g Subst.: 0,1012 g AgCl.

C₁₈H₉O₂Cl Ber. Cl 12,1 Gef. Cl 12,39

2-Amino-5,6-benzanthrachinon

4,8g 2-Chlor-5,6-benzanthrachinon rein, werden mit 150 ccm technischer Ammoniaklösung und 2,4 krystallinem Kupferchlorid durch 20 Stunden auf 180° erhitzt. Am Schluß der Reaktion erhält man eine tief blaugrüngefärbte Lösung, in welcher das dunkelbraune Hauptprodukt in zum Teil schön krystallisierter Form abgeschieden ist. Mit Salzsäure fällt aus der ammoniakalischen Mutterlauge ein dunkelbrauner Niederschlag, der vorläufig nicht näher untersucht wurde und der wahrscheinlich das 1-Oxy-2-amino-5,6-benzanthrachinon vorstellt. Mit Ätzkali geschmolzen gibt der Körper, wie bei dieser Konstitution zu erwarten wäre, Ammoniak ab. Das filtrierte Hauptprodukt der Reaktion wird durch Umkrystallisieren aus Eisessig oder Xylol in reiner Form als orangerot gefärbte Nadelchen erhalten, die bei 283—285° schmelzen. In der Eisessiglösung erzeugt konz. Schwefelsäure oder Salzsäure Niederschläge der hellgelb gefärbten Salze, die in der Hitze in der Eisessiglösung gelöst werden und in der Kälte wieder ausfallen. Mit Wasser werden die Salze leicht hydrolysiert. In konz. Schwefelsäure löst sich das Amin mit grünlichgelber Farbe.

0,2255 g Subst.: 10,6 ccm N (15°, 750 mm).

C₁₈H₁₁O₂N Ber. N 5,13 Gef. N 4,8

5,6-5',6'-Dibenzo-N,N'-dihydro-1,2-1',2'-anthrachinonazin

2 g des 2-Amino-5,6-benzanthrachinons werden mit der gleichen Menge Kaliumacetat gut gemischt und bei etwa 250 bis 270° in 20 g geschmolzenes Ätzkali in kleinen Anteilen eingetragen. Bei jedem Zugeben färbt sich die Schmelze tiefblauviolett und das eingetragene Produkt verharzt. Erst wenn eine größere Menge des Aminokörpers eingetragen ist, erhält man eine glatte Schmelze von blauvioletter Farbe. Nach Beendigung der Operation löst man die erkaltete Schmelze in Wasser und bläst den Farbstoff mit Luft aus. Man filtriert die erhaltenen braunen Flocken und kocht sie mit Eisessig

so lange aus, als noch etwas in diesen übergeht. Der verbleibende Rückstand von schwärzlichgrüner Farbe wird nun mit Nitrobenzol ausgekocht und der nun schon viel reinere Farbstoff aus Chinolin umkrystallisiert. Sowohl in Nitrobenzol wie in Chinolin ist der Farbstoff nur sehr schwer löslich. Man erhält ihn nach mehrfachem Umkrystallisieren in schönen metallisch glänzenden Nadelchen. Er löst sich in alkalischem Hydrosulfit mit schön blauer Farbe, die außerordentlich leicht durch weitergehende Reduktion in ein mißfarbendes Braunviolett übergeht. Aus dieser Küpe färbt sich Baumwolle schmutzgrünblau an, welche Färbung bei der Behandlung mit verdünnter Essigsäure in ein reines Blau übergeht. Beim Liegen an der Luft oder beim Kochen mit einer sehr verdünnten Seifenlösung geht dieser Farbton in ein klares, bläuliches Grün über.

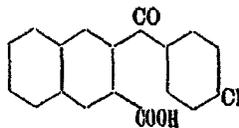
3,775 mg Subst.: 0,180 (0,177) cem N (24° 761 mm).

$C_{20}H_{20}O_2N_2$ Ber. N 5,16 Gef. N 5,39

Anhang

2-(4'-Chlorbenzoyl)-3-naphthoesäure

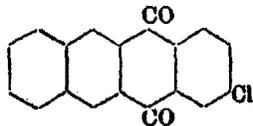
Ein Teil des 2,3-Naphthalindicarbonylsäureanhydrids¹⁾ wird in zwei Teilen trockenem Chlorbenzol gelöst und mit 1,7 Teilen sublimiertem Aluminiumchlorid in der üblichen Weise durch Erhitzen im Wasserbade kondensiert. Man erhält nach der Aufarbeitung einen Gewichtsteil der neuen 2-(4'-Chlorbenzoyl)-3-naphthoesäure. Durch Umkrystallisieren aus Eisessig erhält man sie in weißen Nadelchen vom Schmelzpunkt 215—220°. Ihr kommt die Formel zu



In konz. Schwefelsäure löst sich die Substanz mit tieferer Farbe auf und bleibt in dieser Lösung bis etwa 180° unverändert. Bei höherem Erhitzen tritt zwar Ringschluß ein,

¹⁾ Freund u. Fleischer, Ann. Chem. 399, 215 (1913); 402, 53, 67 (1913). Eine neue Methode zur Darstellung der 2,3-Naphthalindicarbonylsäure wird demnächst veröffentlicht (Waldmann).

aber gleichzeitig wird das Molekül sulfiert, so daß auf diesem Wege das lineare 2-Chlor-6,7-benzanthrachinon nicht erhältlich ist. Der Ringschluß gelingt aber wenn man die Säure mit der $7\frac{1}{3}$ -fachen Menge an wasserfreiem Chlorzink unter Zusatz von etwas Eisessig $1\frac{1}{2}$ Stunden auf $200-250^\circ$ erhitzt. Nach dem Auskochen mit verdünnter Salzsäure und Soda erhält man einen grünlichen Rückstand, der beim Sublimieren das schön gelbgefärbte 2-Chlor-6,7-benzanthrachinon liefert von der Formel



Der Ringschluß kann auch durch Erhitzen der 2-(4'-Chlorbenzoyl)-3-naphthoesäure mit der gleichen Menge p-Toluolsulfochlorid bei 180° ausgeführt werden. Das 2-Chlor-6,7-benzanthrachinon gibt wie auch andere lineare Naphthanthrachinone keine rote Lösung mit alkalischem Hydrosulfit, sondern eine grüne.

Die Arbeiten zum Ausbau der Naphthanthrachinonreihe werden von dem einen von uns (Waldmann) fortgesetzt werden.





Register

für Journal für praktische Chemie. Neue Folge

Band 127 und 128

Autorenregister

- Andraschko, Emil, s. Hanns John 128, 180, 190, 201, 211, 218, 228.
- Arbusow, R. A. u. B. M. Michailow, Oxydation des d- Δ^2 -Carens und α -Pinens mit Perbenzoesäure und Peressigsäure 127, 1; Oxydation ungesättigter Verbindungen durch Peressigsäure 92.
- Auerhahn, A. s. R. Stollé.
- Bach, H. s. A. Weißberger u. —
Bausch, W. s. K. Brand u. —
Bausch, W. s. K. Brand, O. Horn u. —
- Becker, W. s. J. Loevenich, — u. Th. Schröder.
- Bergmann, Ernst u. Hans Anton Wolff, Zur Kenntnis überzähliger Isomerer, IV. Mittlg.: Über die angeblichen Isomerien bei cyclischen Oxalsäureestern 128, 229.
- Bergdoll, R. s. R. Stollé.
- Brand, K., Otto Horn u. Walter Bausch, Die elektrochemische Darstellung von 1,1,4,4-p, p', p'', p'''-Tetra(chlorphenyl)-butin-2. (11. Mitt.) Über die Reduktion organischer Halogenverbindungen und Verbindungen der Tetraarylbutanreihe 127, 240.
- Brand, K. u. Walter Bausch, Verbindungen der Tetraarylbutanreihe. (10. Mitt.) Reduktion organischer Halogenverbindungen und über Verbindungen der Tetraarylbutanreihe 127, 219.
- Brunetti, W., Zur Darstellung von 4-Nitro-naphthalin-1-sulfochlorid 128, 44.
- Bucherer, Hans Th. u. Raschden Russischwili, Einwirkung des Anilins und seiner Derivate auf Benzaldehyd und Brenztraubensäure 128, 89.
- Bucherer, Hans Th. u. Cyrano Tama, Bildung von Diazoxyverbindungen. Ein Beitrag zum Mechanismus der Azofarbkuppelung 127, 89.
- Dilthey, W. u. J. Friedrichsen, Zur Kenntnis der Oxido-Oxazole. (Die Reaktionsfähigkeit positiver Wasserstoffatome. IV.) 127, 292.
- Dilthey, W. u. Ferd. Quint, Darstellung des Tetraphenylcyclopentadienons. (Die Reaktionsfähigkeit positiver H-Atome. V.) 128, 139.
- Eigenberger, Ernst, Über ein Isoprenulfon 127, 307.
- Erp, H. van, Zur Kenntnis der halogenierten Nitrophenole 127, 20.
- Fleitmann, Th. s. P. Pfeiffer — u. R. Hansen.

- Fredga, Arne, Über cis- und trans - Tetra - hydroselenophen- α , α' -dicarbonsäuren 127, 103.
- Friedrichsen, J. s. W. Dilthey u. —
- Gheorghiu, C. V. s. An. Obregia u. —
- Hansen, R. s. P. Pfeiffer, Th. Fleitmann u. —
- Horn, O. s. K. Brand, — u. W. Bausch.
- Jaeger, Paul, s. W. Steinkopf.
- Jantzen, Ernst u. Carl Tiedcke, Über das Zerlegen der Säuren aus Erdaußöl unter Verwendung neuer Prinzipien bei der fraktionierten Destillation 127, 277.
- John, Hanns, Chinolinderivate, XIII. Abbau der 6-Methoxychinolin-4-carbonsäure 128, 180; XIV. Derivate der Chininsäure und Xanthochinsäure 190; XV. 6-Oxy-4-amino-chinolin 201; XVI. 6-substituierte 4-Halogenchinoline 211; XVII. 6-Methoxy-4-hydrazino-chinolin, 6-Methoxy-4-mercapto-chinolin, 6-Methoxychinolin-4-sulfosäure 218; XVIII. Zur Kenntnis des Chitenins 223.
- König, W. u. W. Scharrnbeck, Aromatische Borverbindungen und aus diesen gewinnbare Arylquecksilbersalze 128, 158.
- Lewin, L. N., Über die Oxydation von Sulfiden mittels Benzoylhydroperoxyd, III. Mitt. 127, 77.
- Lewin, L. N. u. J. Tschulkoff, Über die Oxydation von Sulfiden mittels Benzoylhydroperoxyd, IV. Mitt.; Oxydation von α -Chlorvinyl- β' -chloräthylsulfid und von β -Chlorvinyl- β' -Chloräthylsulfid 128, 171.
- Loevenich, Joseph; Wilhelm Becker u. Theobald Schröder, Reaktionsfähigkeit von Halogenkohlenwasserstoffen. IV. Umsetzungen mit Halogenwasserstoffen kondensierter Ringsysteme 127, 248.
- Luther, M. s. R. Stollé.
- Machemer, Hans, Die Konstitution der Metallkomplexe indigoider Farbstoffe 127, 109.
- Melnikow, N., Trichlormethylchlorcarbonat und Phenole 128, 238.
- Melnikow, N. s. W. Nekrassow u. —
- Michailow, B. M. s. B. A. Arbusow u. —
- Mikšić, Josip, Adolf Režek u. Zvonimir Pinterović, Über die Reaktion von Glyoxal mit Resorcin 127, 189.
- Nekrassow, Wsawolod u. N. Melnikow, Über die Ester der halogenierten Alkohole. (III. Mitt.) „Über die Umsetzung des Trichlormethylchlorcarbonats mit Alkoholen von verschiedenen Typen“ 127, 210.
- Obregia, An. u. C. V. Gheorghiu, Die Einwirkung der Senföle auf Oxime 128, 289.
- Pfeiffer, Paul, Theodor Fleitmann u. Rudolf Hansen, Die Stellung von Beryllium und Magnesium im periodischen System der Elemente 128, 47.
- Pfeiffer, Paul, D. J. du Plessis, J. Richarz u. B. Stallmann, Aktivierungsversuche bei Stilbencarbonsäuren 127, 169.
- Pinterović, Z. s. J. Mikšić, A. Režek u. —
- Plass, F. s. J. Zehenter u. —
- Plessis, D. J. du, s. P. Pfeiffer, —, J. Richarz und B. Stallmann.
- Quint, F. s. W. Dilthey u. —
- Reuterskiöld, J. A., Spaltung der Äthylbis-sulfonessigsäure in alkalischer Lösung. Sulfonessigsäure und Oxyäthylsulfonessigsäure 127, 269.
- Režek, A. s. J. Mikšić, — u. Z. Pinterović.

- Richarz, J. s. P. Pfeiffer, J. D. du Plessis, — u. B. Stallmann.
- Russischwili, R. s. H. Bucherer u. —
- Scharrbeck, W. s. W. König u. —
- Schröder, Th. s. J. Loevenich, W. Becker u. —
- Schwenk, Erw. u. Hans Waldmann, Über 5,6-5',6'-Dibenzo-N,N'-dihydro-1,2-1',2'-anthrachinonazin 128, 230.
- Stallmann, B. s. P. Pfeiffer, D. J. du Plessis, J. Richarz u. —
- Steinkopf, Wilhelm, Aromatische Sulfofluoride. (Experimentell mitbearbeitet von Paul Jäger.) II. Mitt. 128, 68.
- Steinkopf, Wilhelm u. Herbert Teichmann, Verbindungen von Jodoform, Bromoform und Chloroform mit quartären und ternären Salzen (4. Mitt.) 127, 337.
- Steskal, Gerhard s. H. Waldmann, 127, 204.
- Stollé, R., Über N-substituierte Oxindole und Isafine. [Nach Versuchen von R. Bergdoll, M. Luther, A. Auerhahn u. W. Wacker.] 128. 1.
- Tama, O. s. H. Th. Bucherer u. —
- Teichmann, H. s. W. Steinkopf u. —
- Tiedcke, C. s. E. Jantzen u. —
- Tschulkoff, J. s. L. N. Lewin u. —
- Vanino, L., Über neue Leuchtfarbenvorschriften 127, 16.
- Wacher, W. s. R. Stollé.
- Waldmann, Hans, Neue Synthese in der 1,2-Naphthanthrachinonreihe 127, 195; Derivate des Naphthanthrachinons 201; Zur Kenntnis der 2,8-Naphthalindicarbonsäure 128, 150.
- Waldmann, H. s. E. Schwenk u. —
- Weiß, Ulrich, s. H. Waldmann, 127, 197.
- Weißberger, Arnold u. Herbert Bach, Über die Reduktion von Benzoin mit Natriumamalgam in Alkohol 127, 260.
- Wolff, H. A. s. E. Bergmann u. —
- Zehenter, Josef u. Friedrich Plass, Über gemischte Oxy sulfone der aromatischen Reihe. (II. Mitt.) Über Oxyphenyl-Orthoxytolylsulfone 127, 263.





Sachregister

- 7-Acetylamino-6-methylatophan (H. Th. Bucherer u. E. Russischwili) 128, 127, 128.
- Acetyl-(N⁴)-toluolsulfonyl-(N²)-m-tolyldiamin (H. Th. Bucherer u. E. Russischwili) 128, 123.
- Acridyl-9-carbonsäure (R. Stollé) 128, 39.
- 6-Äthoxy-chinolin-4-carbonsäure (H. John) 128, 198.
- 6-Äthoxy-chinolin-4-carbonsäure-ester 198.
- Äthylbenzylidiphenylarsoniumjodid (W. Steinkopf u. H. Teichmann) 127, 850.
- Äthylbenzylidiphenylarsoniumjodid-Bromoforn (W. Steinkopf u. H. Teichmann) 127, 850.
- Äthylbenzylidiphenylarsoniumjodid-Jodoform (W. Steinkopf u. H. Teichmann) 127, 850.
- Äthyl-1-brom-5-isatin (R. Stollé) 128, 22.
- Äthyl-1-brom-5-isatin-p-dimethyl-amidoanil-3 (R. Stollé) 128, 11.
- Äthyl-1-brom-5-oxindol (R. Stollé) 128, 11.
- Äthyl-[2-chlor-4-acetylamino-6-nitro-phenyl]-Äther (H. van Erp) 127, 86.
- Äthyl-[2-chlor-4-amino-5-nitro-phenyl]-Äther (H. van Erp) 127, 86.
- Äthyl-[2(6)-chlor-3-nitro-phenyl]-Äther (H. van Erp) 127, 24, 32, 37.
- Äthyl-1-dibrom-3,3-oxindol (R. Stollé) 128, 10.
- Äthyl-1-dichlor-3,3-oxindol (R. Stollé) 128, 9.
- Äthyl-1-p-dimethylamidoanil-3-isatin (R. Stollé) 128, 9.
- Äthylen-bis-sulfonessigsäure (J. A. Reuterskiöld) 127, 269.
- Äthyl-1-isatin (R. Stollé) 128, 21.
- Äthyloxanilid (R. Stollé) 128, 22.
- Äthyloxanisäure (R. Stollé) 128, 21.
- Äthyl-1-oxindol und angelagertes Brom (R. Stollé) 128, 10.
- Äthyl-1-phthaliden-3-oxo-2-(indoldihydrid-2,3) (R. Stollé) 128, 88.
- Äthyl-1-tribrom-3,3,5-oxindol (R. Stollé) 128, 12.
- Allyl-Trichlormethylcarbonat (W. Nekrassow u. N. Melnikow) 127, 214.
- Amidomesitylensulfonfluorid (W. Steinkopf u. P. Jaeger) 128, 76.
- 6(7)(8)-Amino-1,2-naphthanthrachinon (H. Waldmann) 127, 206.
- β (m)-Aminouanthracen (J. Loevenich, W. Becker u. Th. Schröder) 127, 257, 258.
- 2-Amino-5,6-benzanthrachinon (E. Schwenk u. H. Waldmann) 128, 324.
- 9-Amidofluoren (J. Loevenich, W. Becker u. Th. Schröder) 127, 252, 254.
- Anethol-glykol-monoacetat (B. A. Arbusow u. B. M. Michailow) 127, 99, 100.
- Anetholoxyd (B. A. Arbusow u. B. M. Michailow) 127, 99.
- Anhydrophenylessigsäurederivats von unsymm. indigoiden Farbstoffen (H. Machemer) 127, 147.
- o-Anilidophenylessigsäure (R. Stollé) 128, 12.
- 1-Anilino-2-phenyl-4,5-diketopyrrolidin (H. Th. Bucherer u. E. Russischwili) 128, 119; ~ mit diazotiertem p-Nitroanilin gekuppelt 120.
- γ -Anilino- γ -phenyl- α -Ketobuttersäure (H. Th. Bucherer u. E. Russischwili) 128, 117.
- Anissäurenitril (An. Obregia u. L. V. Gheorghiu) 128, 290, 291.
- m-Anisyl-boroxyd (W. König u. W. Scharrnbeck) 128, 161.
- p-Anisyl-borsäure (W. König u. W. Scharrnbeck) 128, 159.

- α -(m)-Anthracencarbonsäure (J. Loevenich, W. Becker u. Th. Schröder) 127, 255, 256, 258.
- α -Anthramin (J. Loevenich, W. Becker u. Th. Schröder) 127, 256.
- α -Anthrol (J. Loevenich, W. Becker u. Th. Schröder) 127, 255.
- Arachinsäure (E. Jantzen u. C. Tiedcke) 127, 291.
- Atmungsmodell (H. Machemer) 127, 188.
- Behensäure (E. Jantzen u. C. Tiedcke) 127, 290.
- Benzo-7,8-acridincarbonsäure-9 (R. Stollé) 128, 41.
- Benzo-5,6-acridylcarbonsäure-9 (R. Stollé) 128, 41.
- Benzoin, Red. mit Natriumamalgam (A. Weißberger u. H. Bach) 127, 260.
- Benzoinpinakon (A. Weißberger u. H. Bach) 127, 261.
- Benzoyl-m-anthramid (J. Loevenich, W. Becker u. Th. Schröder) 127, 258.
- Benzoylhydroperoxyd als Oxydationsmittel von Sulfiden (L. N. Lewin) 127, 77, 81.
- α -Benzoyl- β -naphthoesäure (H. Waldmann) 127, 198.
- Benzyliden-chitin-hydrazid (H. John) 128, 226.
- Benzyl-1-isatin (R. Stollé) 128, 28.
- 3,3'-Biphenyldisulfochlorid (W. Steinkopf u. P. Jaeger) 128, 73.
- 3,3'-Biphenyldisulfofluorid (W. Steinkopf u. P. Jaeger) 128, 72.
- N,N'-Bis-(chitenyl)-harnstoff (H. John) 128, 227.
- Bis-chloracetyl-m-phenylendiamin (R. Stollé) 128, 8.
- N,N'-Bis-(6-methoxy-4-chinoly)-äthylendiamin (H. John) 128, 198.
- N,N'-Bis-(6-methoxy-4-chinoly)-harnstoff (H. John) 128, 187.
- N,N'-Bis-(6-oxy-4-chinoly)-harnstoff (H. John) 128, 208.
- Blattgrün (H. Machemer) 127, 111.
- Blutfarbstoff (H. Machemer) 127, 112.
- Borverbb., aromatische und resultierende Arylquecksilbersalze (W. König u. W. Scharrnbeck) 128, 158.
- Bromacetyl- β -naphthylamin (R. Stollé) 128, 8.
- Brom-7-acridincarbonsäure-9 (R. Stollé) 128, 40.
- Bromanthrachinonsulfosäure (H. Waldmann) 127, 206.
- 3-Brom-2-methylbutan-2-ol-sulfon<1,4> (E. Eigenberger) 127, 328.
- 6(7)-Brom-1,2-naphthanthrachinon (H. Waldmann) 127, 205.
- Bromoform, Verbb. mit quartären und ternären Salzen (O. Steinkopf u. H. Teichmann) 127, 337.
- p-Bromphenyl-boroxyd (W. König u. W. Scharrnbeck) 128, 158.
- p-Bromphenyl-borsäure (W. König u. W. Scharrnbeck) 128, 157.
- 4(6')-Bromphenylnaphthylketon-2'-carbonsäure (H. Waldmann) 127, 205.
- Carbanilido-acetophenonoxim (An. Obregia u. C. V. Gheorghiu) 128, 309.
- Carbanilidoacetoxim (An. Obregia u. C. V. Gheorghiu) 128, 296.
- Carbanilido- α -benzaloxim (An. Obregia u. C. V. Gheorghiu) 128, 278.
- Carbanilidobenzophenonoxim (An. Obregia u. C. V. Gheorghiu) 128, 312.
- Carbanilido-dimethylketoxim (An. Obregia u. C. V. Gheorghiu) 128, 305.
- Carbanilido-furfur-anti-aldoxim (An. Obregia u. C. V. Gheorghiu) 128, 294.
- Carbanilido-methyläthyl-ketoxim (An. Obregia u. C. V. Gheorghiu) 128, 299.
- Carbanilido-methylisobutylketoxim (An. Obregia u. C. V. Gheorghiu) 128, 307.
- Carbanilido-methylpropylketoxim (An. Obregia u. C. V. Gheorghiu) 128, 305.
- Carbanilidomethyl-p-tolylketoxim (An. Obregia u. C. V. Gheorghiu) 128, 318.

- Carbanilidoresacetophenoxim (An. Obregia u. C. V. Gheorghiu) 128, 311.
- Carbo-o(p)-toluidoacetophenoxim (An. Obregia u. C. V. Gheorghiu) 128, 310.
- Carbo-o-toluido-(p)-acetoxim (An. Obregia u. C. V. Gheorghiu) 128, 297.
- Carbo-p-toluido-anti-Benzaldoxim (An. Obregia u. C. V. Gheorghiu) 128, 282.
- Carb-o-toluido- α -benzaldoxim (An. Obregia u. C. V. Gheorghiu) 128, 281.
- Carbo-o-toluidomethylisobutylketoxim (An. Obregia u. C. V. Gheorghiu) 128, 308.
- Carbo-o(p)-toluido-methyl-äthyl-ketoxim (An. Obregia u. C. V. Gheorghiu) 128, 302, 303.
- α - β -Caren, Oxydation (A. B. Arbusow und B. M. Michailow) 127, 1.
- α - β -Carenoxyd (B. A. Arbusow u. B. M. Michailow) 127, 7.
- Chininsäurederivate (H. John) 128, 190.
- Chinolinderivate XIII, XIV, XV, XVI, XVII (H. John) 128, 180, 190, 201, 211, 218.
- Chitenin-äthylester (H. John) 128, 224.
- Chitenin-chlorid (H. John) 128, 223.
- Chitenin-hydrazid (H. John) 128, 225.
- Chitenin-methylester (H. John) 128, 224.
- Chloracetyl- α -Aminoanthrachinon (R. Stollé) 128, 3.
- β -Chloräthyl-trichlormethylcarbonat (W. Nekrassow u. N. Melnikow) 127, 214.
- 2-Chlor-4-amino-5-nitro-phenol (H. van Erp) 127, 38.
- 2-Chlor-5,6-benzanthrachinon (E. Schwenk u. H. Waldmann) 128, 323.
- α -(p-Chlorbenzoyl)- β -naphthoesäure (H. Waldmann) 127, 199.
- 2-(4'-Chlorbenzoyl)-3-naphthoesäure (E. Schwenk u. H. Waldmann) 128, 325.
- 6-Chlor-1,2-naphthanthrachinon (H. Waldmann) 127, 200.
- α -Chlor- β -naphthol u. diasotiertes p-Nitranilin, Diazoxyverb. (H. Th. Bucherer u. C. Tama) 127, 75.
- 2-Chlor-3-nitro-phenol (H. van Erp) 127, 22.
- 6(4)-Chlor-nitro-phenol-Derivate (H. van Erp) 127, 28, 33, 37.
- [2(6,4)-Chlor-3-nitro-phenyl]-acetat (H. van Erp) 127, 24, 31.
- [2-Chlor-3-nitro-phenyl]-benzoat (H. van Erp) 127, 25.
- Chloroform, Verbb. mit quartären u. ternären Salzen (W. Steinkopf u. H. Teichmann) 127, 337.
- 1-Chlor-2-oxynaphthalin (?) (H. Th. Bucherer u. C. Tama) 127, 78.
- 2-Chlorphenolsulfofluorid (W. Steinkopf u. P. Jaeger) 128, 87.
- o-Chlorphenyl-borsäure (W. König u. W. Scharrnbeck) 128, 158.
- 1-p-Chlorphenyl-3-p,p'-dichlorphenyl-methylen-5-chlorinden (K. Brand u. W. Bausch) 127, 298.
- 4'(5')-Chlorphenyl-4-chlornaphthylketon-2'-carbonsäure (H. Waldmann) 127, 207.
- p-Chlorphenyltrichlormethylcarbonat (N. Melnikow) 128, 236.
- α (β)-Chlorvinyl- β -chloräthylsulfon (L. N. Lewin u. J. Tschulkoff) 128, 175, 77.
- α (β)-Chlorvinyl- β -chloräthylsulfoxyd (L. N. Lewin u. J. Tschulkoff) 128, 174, 176.
- Cholinjodid-jodoform (2:3) (W. Steinkopf u. H. Teichmann) 127, 355.
- Cyclohexenoxyd (B. A. Arbusow u. B. M. Michailow) 127, 97, 98.
- Desoxy-Indigo (H. Machemer) 127, 142.
- Diäthylbenzylphenylammoniumjodid (W. Steinkopf und H. Teichmann) 127, 345.
- Diäthylbenzylphenylammoniumjodid-Bromoform (W. Steinkopf u. H. Teichmann) 127, 346.
- Diäthylbenzylphenylammoniumjodid-Chloroform (W. Steinkopf u. H. Teichmann) 127, 346.
- Diäthylbenzylphenylammoniumjodid-Jodoform (W. Steinkopf u. H. Teichmann) 127, 345.

- Diäthylbenzylphenylarsoniumjodid (W. Steinkopf u. H. Teichmann) 127, 849.
- Diäthylbenzylphenylarsoniumjodid-Bromoforn (W. Steinkopf u. H. Teichmann) 127, 849.
- Diäthylbenzylphenylarsoniumjodid-Jodoform (W. Steinkopf u. H. Teichmann) 127, 849.
- Diäthyl-1,1'-dibrom-5,5'-isindigotin (R. Stollé) 128, 86.
- Diäthyl-1,1'-dihydro-3,3'-oxy-3-isindigotin (R. Stollé) 128, 86.
- Diäthyl-1,1'-isindigotin (R. Stollé) 128, 86.
- Diäthylmethylsulfoniumjodid-Jodoform? (W. Steinkopf u. H. Teichmann) 127, 855.
- Diäthylloxanilid (R. Stollé) 128, 22.
- Diallylsulfon (L. N. Lewin) 127, 90.
- Diallylsulfoxyd (L. N. Lewin) 127, 87.
- Diamid-mesitylensulfonfluorid (W. Steinkopf u. P. Jaeger) 128, 76.
- 1,6(7)-Diamino-2,3-naphthanthrachinon (H. Waldmann) 127, 207.
- Di-p-anisyl-borsäure (W. König u. W. Scharrnbeck) 128, 167.
- Diazoxyverb. (H. Th. Bucherer u. C. Tama) 127, 59, 60.
- Dibenzo-1,2-7,8-acridylcarbon-säure-9 (R. Stollé) 128, 42.
- 5,6-5',6'-Dibenzo-N,N'-dihydro-1,2-1',2'-anthrachinonazin (E. Schwenk u. H. Waldmann) 128, 320, 324.
- N,N'-Dibenzyl-indigo (H. Macheimer) 127, 140.
- Dibenzylloxanilid (R. Stollé) 128, 27.
- β,β -Dibromdiäthylsulfon (L. N. Lewin) 127, 84.
- β,β -Dibromdiäthylsulfoxyd (L. N. Lewin) 127, 88.
- 2,3-Dibrom-3-methoxy-2-methylbutan-sulfon<1,4> (E. Eigenberger) 127, 330.
- 2,3-Dibrom-2-methylbutan-sulfon (E. Eigenberger) 127, 327.
- (Dibrom-methyl-sulfonyl-äthyl)-äther (J. A. Reuterskiöld) 127, 276.
- Di-[p-bromphenyl]-borsäure (W. König u. W. Scharrnbeck) 128, 168.
- β,γ -Dibrompropyl-trichlormethylcarbonat (W. Nekrassow u. N. Melnikow) 127, 214.
- Dichloracetyl-diphenylamid (R. Stollé) 128, 16.
- Dichloracetyl-methylanilid (R. Stollé) 128, 16.
- 2,p'-Dichlorbenzophenon (K. Brand, O. Horn u. W. Bausch) 127, 246.
- α,α' -Dichlordiäthylsulfon (L. N. Lewin) 127, 89.
- α,α' -Dichlordiäthylsulfoxyd (L. N. Lewin) 127, 82.
- α,α' -Dichlordimethylsulfon (L. N. Lewin) 127, 82.
- 3,6(7)-[6(7)x]-Dichlor-1,2-naphthanthrachinon (H. Waldmann) 127, 208.
- Di-p-Chlorphenylcarbonat (N. Melnikow) 128, 336.
- Dichlorstilben (K. Brand, O. Horn u. W. Bausch) 127, 245.
- Di-p-kresylcarbonat (N. Melnikow) 128, 335.
- 2,2'-Dimethoxy-5,5'-biphenyl-disulfonfluorid (W. Steinkopf u. P. Jaeger) 128, 75.
- o,o'-Dimethoxy-p,p'-diphenyl-tetrazonium-2,1-naphtholsulfonat (H. Th. Bucherer u. C. Tama) 127, 59.
- o,o'-Dimethoxy-p,p'-diphenyl-tetrazonium-2,1-naphtholsulfonat, Diazoxyverb. (H. Th. Bucherer u. C. Tama) 127, 75.
- Dimethyl-2,7-acridin (R. Stollé) 128, 40.
- Dimethyläthylsulfoniumjodid-bromoforn (W. Steinkopf u. H. Teichmann) 127, 854.
- Dimethyläthylsulfoniumjodid-jodoform (1:2) (W. Steinkopf u. H. Teichmann) 127, 854.
- p-Dimethylamino-benzyliden-(6-methoxy-chinolin-4-carbonsäure)-hydrazid (H. John) 128, 184.
- 2,2'-Dimethylbiphenyl-5,5'-disulfonfluorid (W. Steinkopf u. P. Jaeger) 128, 74.
- 2,2'-Dimethylbiphenyl-5,5'-disulfonsäure, Dimethylamid (W. Steinkopf u. P. Jaeger) 128, 74.
- Dimethyldibenzylammoniumjodid (W. Steinkopf u. H. Teichmann) 127, 846.
- Dimethyldibenzylammoniumjodid-bromoforn (W. Steinkopf u. H. Teichmann) 127, 847.

- Dimethyl - 1,1'-isoindigotin (R. Stollé) 128, 85.
- 2,4-Dimethylphenolsulfofluorid (W. Steinkopf u. P. Jaeger) 128, 86.
- 2,2'(4,4')-[Dimethyl]-phenylen-o-sulfonylid - 4,4'(6,6')-disulfofluorid (W. Steinkopf u. P. Jaeger) 128, 83, 85.
- Dinaphthanthrachinolyd - 1,5 - di-amino-anthraquinon (H. Waldmann) 127, 204.
- β -Dinaphtholmethan u. diazotiertes p-Nitranilin, Diazoxyverb. (H. Th. Bucherer u. C. Tama) 127, 75.
- Di- β -naphthyl-amidooxalsäureäthylester (R. Stollé) 128, 83.
- Di- β -naphthyl-amidooxalsäurechlorid (R. Stollé) 128, 82.
- Di- β -naphthylaminoxalsäure (R. Stollé) 128, 82.
- Di- β -naphthyl-borsäure (W. König u. W. Scharnbeck) 128, 168.
- α,α -Di- β -naphthylloxamid (R. Stollé) 128, 83.
- 2,6(4,6)-Dinitro-2'(4')-chlor-stilben-4(2)-carbonsäure (P. Pfeiffer, D. J. du Plessis, J. Richarz u. B. Stallmann) 127, 182, 187.
- Dinitromesitylsulfofluorid (W. Steinkopf u. P. Jaeger) 128, 76.
- 2,6(4,6)-Dinitro-2'(4')-methoxystilben-4(2)-carbonsäure (P. Pfeiffer, D. J. du Plessis, J. Richarz u. B. Stallmann) 127, 181, 185.
- 4,6-Dinitro-4'-methyl-stilben-2-carbonsäure (P. Pfeiffer, D. J. du Plessis, J. Richarz u. B. Stallmann) 127, 186.
- 2,3'(2,6)(4,6)-Dinitrostilben-4(2)-carbonsäure (P. Pfeiffer, D. J. du Plessis, J. Richarz u. B. Stallmann) 127, 174, 177, 188.
- o,o'-Dinitro-p-toluylsäure, Äthylester (P. Pfeiffer, D. J. du Plessis, J. Richarz u. B. Stallmann) 127, 178.
- Dioxyatophan, Methyl-, Äthylester (H. Th. Bucherer u. R. Russischwili) 128, 133.
- β,β -Dioxydiäthylsulfon (L. N. Lewin) 127, 85.
- β,β -Dioxydiäthylsulfoxyd (L. N. Lewin) 127, 84.
- 2-(3,4-Dioxymethylenphenyl)-4,5-dimethyl-oxido-oxazol (W. Dilthey u. J. Friedrichsen) 127, 299.
- 2-(3,4-Dioxymethylenphenyl)-4-methyl-5-phenyl-oxido-oxazol (W. Dilthey u. J. Friedrichsen) 127, 302.
- 2',4'-Dioxy-2-phenylchinolin-4-carbonsäure (H. Th. Bucherer u. R. Russischwili) 128, 192.
- 2-(2,4-Dioxyphenyl)-4,5-dimethyl-oxido-oxazol (W. Dilthey u. J. Friedrichsen) 127, 300.
- 1,1-p,p'-Diphenyl-2-bromäthen (K. Brand u. W. Bausch) 127, 227.
- 1,1-p,p'-Diphenyl-2,2-dibromäthan (K. Brand u. W. Bausch) 127, 226.
- 1,1-p,p'-Diphenyl-2,2-dibromäthen (K. Brand u. W. Bausch) 127, 227.
- Diphenylarsinsäure-8-sulfofluorid (W. Steinkopf u. P. Jaeger) 128, 82.
- Diphenyl-borsäure (W. König u. W. Scharnbeck) 128, 166.
- Diphenylchlorarsin-8-sulfofluorid (W. Steinkopf u. P. Jaeger) 128, 83.
- Diphenyl-1,1'-dibrom-5,5'-isoindigotin (R. Stollé) 128, 87.
- Diphenyl-1,1'-dihydro-3,3'-oxy-8-isoindigotin (R. Stollé) 128, 86.
- Diphenyldiketopyrrolidin (H. Th. Bucherer u. R. Russischwili) 128, 115.
- Diphenyl-1,1'-isoindigotin (R. Stollé) 128, 87.
- 2,5-Diphenyl-4-methyl-oxido-oxazol (W. Dilthey u. J. Friedrichsen) 127, 301.
- Diphenyloxamidsäure (R. Stollé) 128, 23.
- Diphenyloxanilsäurechlorid (R. Stollé) 128, 23.
- 2,4-Di-[phenylsulfon]-toluol (W. Steinkopf u. P. Jaeger) 128, 80.
- p-Diphenyl-tetrazonium-2,1-naphthol-sulfonat (H. Th. Bucherer u. C. Tama) 127, 58.
- p-Diphenyl-tetrazonium-2,1-naphthol-sulfonat, Diazoxyverb. (H. Th. Bucherer u. C. Tama) 127, 74.
- „Diphoagen“ (N. Melnikow) 128, 238.

- o-Ditolythioharnstoff (An. Obregia u. C. V. Georgiu) 128, 280, 281, 287, 295.
- Divinylsulfon (L. N. Lewin) 127, 86.
- Divinylsulfoxid (L. N. Lewin) 127, 86.
- n-Docosansäure (E. Jantsen u. C. Tiedcke) 127, 290.
- n-Eicosansäure (E. Jantsen u. C. Tiedcke) 127, 291.
- Eisen(II)-Indigo (H. Machemer) 127, 188.
- Eisen(II). Komplexe unsymm. indigoide Farbstoffe (H. Machemer) 127, 144.
- Elektrochemische Darst. von 1,1,4,4-p,p',p'',p'''. Tetraphenyl-butin-2 u. von 1,1,4,4-p,p',p'',p'''. Tetra-(chlorphenyl)butin-2 (K. Brand, O. Horn u. W. Bausch) 127, 240.
- Erdnussöl-säuren, Zerlegung (E. Jantsen u. C. Tiedcke) 127, 277.
- Eugenoloxyd (Isoeugenoloxyd?) B. A. Arbusow u. B. M. Michailow) 127, 101, 102.
- Farblacke (H. Machemer) 127, 113.
- Fluorenyl-9-phenyläther (J. Loevenich, W. Becker u. Th. Schröder) 127, 254.
- Fluorenyl-9-phenylester (J. Loevenich, W. Becker u. Th. Schröder) 127, 251.
- Glyoxal u. Resorcin (J. Mikšić, A. Režek u. Z. Pinterović) 127, 189.
- 4-Halogen-chinoline, 6-substituiert (H. John) 128, 211.
- Halogenkohlenwasserstoffe, Reaktionsfähigkeit; Umsetzungen mit ~ kondensierter Ringsysteme (J. Loevenich, W. Becker u. Th. Schröder) 127, 248.
- Indigodilmin (H. Machemer) 127, 144.
- Indigoide Farbstoffe, Metallkomplexe (H. Machemer) 127, 109.
- Isatine, N-substituierte (E. Stollé) 128, 1.
- Isobutyl-trichlormethylcarbonat (W. Nekrassow u. N. Melnikow) 127, 218.
- Isomere, „überzählige“ (E. Bergmann u. H. A. Wolff) 128, 229.
- Isomeren, angebliche, bei cyclischen Oxalsäureestern (E. Bergmann u. H. A. Wolff) 128, 229.
- Isopentanonsulfon (E. Eigenberger) 127, 320.
- Isoprenolsulfon (E. Eigenberger) 127, 325.
- Isoprenosulfon (E. Eigenberger) 127, 307, 323.
- Isoprenosulfondibromid (E. Eigenberger) 127, 327.
- Isoprenosulfonenolmethyläther (E. Eigenberger) 127, 329; ~, Dibromid 330.
- Isopropylchlorcarbonat (W. Nekrassow u. N. Melnikow) 127, 215.
- Isopropyliden-(6-methoxy-chinolin-4-carbonsäure)-hydrazid (H. John) 128, 188.
- Iso-propyliden-(8-oxy-chinolin-4-carbonsäure)-hydrazid (H. John) 128, 205.
- Isopropyl - Trichlormethylcarbonat (W. Nekrassow u. N. Melnikow) 127, 216.
- 2-Jodanisol-4-sulfofluorid (W. Steinkopf u. P. Jaeger) 128, 76.
- Jodoform, Verbb. mit quartären u. ternären Salzen (W. Steinkopf u. H. Teichmann) 127, 387.
- 2-Jodtoluol-4-sulfofluorid (W. Steinkopf u. P. Jaeger) 128, 78.
- m-Kresoldisulfofluorid (W. Steinkopf u. P. Jaeger) 128, 84.
- p-Kresyltrichlormethylcarbonat (N. Melnikow) 128, 235.
- Kunzsches Atmungsmodell (H. Machemer) 127, 133.
- Kupfer - Indigomalonester (H. Machemer) 127, 141.
- Kupfer - Indigophenylessigester (H. Machemer) 127, 142.
- Kupfer-Indolbase (H. Machemer) 127, 148.
- Leuchtfarben (L. Vanino) 127, 16.
- Limonendioxyd (B. A. Arbusow u. M. Michailow) 127, 96.

- Metallkomplexe indigoider Farbstoffe** (H. Machemer) 127, 109.
Metallverbb. der 1-Oxy- und der 1-Aminoanthrachinonderivate (H. Machemer) 127, 145.
 6-Methoxy-4-amino-chinolin (H. John) 128, 188.
 6-Methoxy-4-brom-chinolin (H. John) 128, 214.
 6-Methoxy-chinolin-4-carbonsäureazid (H. John) 128, 184.
 6-Methoxy-chinolin-4-carbonsäure- β -chloräthylester (H. John) 128, 191.
 6-Methoxy-chinolin-4-carbonsäurehydrazid (H. John) 128, 182.
 6-Methoxy-chinolin-4-carbonsäuremethylester (H. John) 128, 180; \sim äthylester 181.
 6-Methoxy-chinolin-4-sulfosäure (H. John) 128, 221.
 6-Methoxy-4-chinolyl-amino-äthanol (H. John) 128, 192.
 6-Methoxy-4-chinolyl-i-cyansäureester (H. John) 128, 186.
 6-Methoxy-4-chinolyl-urethan (H. John) 128, 185.
 6-Methoxy-4-diacetylamino-chinolin (H. John) 128, 189.
 6-Methoxy-4-hydrazino-chinolin (H. John) 128, 218.
 6-Methoxy-4-jod-chinolin (H. John) 128, 216.
 6-Methoxy-4-mercapto-chinolin (H. John) 128, 220.
 3-Methoxy-2-methylbuten-2-sulfon <1,4> (E. Eigenberger) 127, 329.
 p(o)(m)-Methoxyphenyl-borsäure (p-Anisylborsäure) (W. König u. W. Scharrnbeck) 128, 159, 160.
 2-(4-Methoxyphenyl)-4,5-dimethyl-oxido-oxazol (W. Dilthey u. J. Friedrichsen) 127, 298.
 2-(4-Methoxyphenyl)-4,5-diphenyl-oxazol (W. Dilthey u. J. Friedrichsen) 127, 304.
 2-(4-Methoxyphenyl)-4-methyl-5-phenyl-oxido-oxazol (W. Dilthey u. J. Friedrichsen) 127, 301.
 2-(4-Methoxyphenyl)-4-methyl-5-phenyl-oxazol (W. Dilthey u. J. Friedrichsen) 127, 305.
 6-Methyl-7-aminoatophan (H. T. Bucherer u. R. Russischwili) 128, 126.
 Methyl-benzyliden-chitenin-hydrazid (H. John) 128, 226.
 Methyl-benzyliden-(6-methoxy-chinolin-4-carbonsäure)-hydrazid (H. John) 128, 188.
 Methyl-1-benzyliden-3-oxindol (R. Stollé) 128, 5.
 Methyl-benzyliden-(6-oxy-chinolin-4-carbonsäure)-hydrazid (H. John) 128, 205.
 Methyl-1-brom-5-isatin (R. Stollé) 128, 20.
 Methyl-1-brom-5-isatin, Oxim (R. Stollé) 128, 6.
 2-Methylbutadien-2,3-sulfon <1,4> (E. Eigenberger) 127, 332.
 2-Methylbutan-3-on-sulfon <1,4> (E. Eigenberger) 127, 330.
 2-Methylbuten-2-sulfon <1,4> (E. Eigenberger) 127, 328.
 Methyl-1-brom-5-oxindol (R. Stollé) 128, 5.
 Methyl-[2(4)-chlor-3-nitro-phenyl]-äther (H. van Erp) 127, 24, 33.
 Methyl-1-dibrom-5,7-isatin (R. Stollé) 128, 20.
 Methyl-1-dibrom-5,7-oxindol (R. Stollé) 128, 7.
 Methyl-1-dichlor-3,3-brom-5-oxindol (R. Stollé) 128, 8.
 Methyl-1-dichlor-3,3-dibrom-5,7-oxindol (R. Stollé) 128, 9.
 Methyl-1-dichlor-3,3-oxindol (R. Stollé) 128, 8.
 Methyl-1-p-dimethylamidobenzyliden-3-brom-5-oxindol (R. Stollé) 128, 6.
 Methyl-1-dimethylamido-benzyliden-3-dibrom-5,7-oxindol (R. Stollé) 128, 7.
 Methyl-1-isatin (R. Stollé) 128, 20.
 Methyl-1-isoindigotin (R. Stollé) 128, 34.
 Methyl-1-isonitroso-3-brom-5-oxindol (Oxim des Methyl-brom-isatins) (R. Stollé) 128, 6.
 Methyl-1-isonitroso-8-oxindol (R. Stollé) 128, 4.
 N-Methyloxanilsäure-anilid (R. Stollé) 128, 19.
 N-Methyl-oxanilsäure-chlorid (R. Stollé) 128, 19.
 Methyl-7(-5)(-1)-oxindol (R. Stollé) 128, 2, 4.

- Methylphenyl-[phenylsulfonyl]-sulfonsäure (W. Steinkopf u. P. Jaeger) 128, 77.
- Methylphenylsulfon (W. Steinkopf u. P. Jaeger) 128, 78.
- 6 (8) - Methyl - 7 (5) - toluolsulfonylaminotophan (H. Th. Bucherer u. R. Russischwili) 128, 129, 131.
- Mononatriumindigo von A. Binz (H. Machemer) 127, 140.
- Naphthalin-1,2-dicarbonsäureanhydrid (H. Waldmann) 127, 197.
- Naphthalin-1,2-dinitril (H. Waldmann) 127, 197.
- 1-Naphthalin-2-indolindigo (H. Machemer) 127, 142.
- 1,2-Naphthanthrachinon (H. Waldmann) 127, 199.
- 6(7)-Naphthanthrachinonyl-1'-anthrachinonylimid (H. Waldmann) 127, 204.
- 1,2-Naphthachinonreihe, Synthese (Hans Waldmann) 127, 195.
- 2,3-Naphthaindicarbonsäure (H. Waldmann) 128, 151.
- 2,3-Naphthalinnitrilcarbonsäure (H. Waldmann) 128, 151.
- α -Naphthylanthraulin säure (R. Stollé) 128, 29.
- β -Naphthyl-1-benzo-4,5-isatin (R. Stollé) 128, 33.
- β -Naphthyl-1-benzo-4,5-isatoxim-3 (R. Stollé) 128, 34.
- α -Naphthyl-boroxyd (W. König u. W. Scharrnbeck) 128, 163.
- $\alpha(\beta)$ -Naphthylborsäure (W. König u. W. Scharrnbeck) 128, 162, 164.
- α -Naphthyl-1-isatin (R. Stollé) 128, 28.
- β -Naphthyl-trichlormethylcarbonat (N. Melnikow) 128, 235.
- Natrium-Indigo (H. Machemer) 127, 139.
- p-Nitranilin, diazotiert und α -Chlor- β -naphthol, Diazooxyverb. (H. Th. Bucherer u. C. Tama) 127, 75; ~ u. β -Dinaphtholmethan, Diazooxyverb. 75.
- p-Nitrobenzoldiazonium-2,1-naphtholsulfonat (H. Th. Bucherer u. C. Tama) 127, 58.
- 2-Nitro-2'-chlorstilben-4-carbonsäure (P. Pfeiffer, D. J. du Plessis, J. Richarz u. B. Stallmann) 127, 176.
- Nitro-m-Kresoldisulfofluorid (W. Steinkopf u. P. Jaeger) 128, 85.
- 2-Nitro-2'-methoxystilben-4-carbonsäure (P. Pfeiffer, J. D. du Plessis, J. Richarz u. B. Stallmann) 127, 174.
- 4-Nitro-naphthalin-1-sulfinsäure (W. Brunetti) 128, 45.
- 4-Nitro-naphthalin-1-sulfochlorid (W. Brunetti) 128, 46.
- Nitrophenole, halogenierte (H. van Erp) 127, 20.
- 2-(3(4)Nitrophenyl)-4,5-dimethyloxydioxazol (W. Dilthey u. J. Friedrichsen) 127, 299, 300.
- 2-(3-Nitrophenyl)-4,5-diphenyloxydioxazol (W. Dilthey u. J. Friedrichsen) 127, 304.
- 2-(3-(2)-(4)Nitrophenyl)-4-methyl-5-phenyl-oxido-oxazol (W. Dilthey u. J. Friedrichsen) 127, 302, 303.
- 1-o-Nitrophenyl-2-phenyl-4,5-diketo-pyrrolidin (H. Th. Bucherer u. R. Russischwili) 128, 116.
- p-Nitrophenyl-trichlormethylcarbonat (N. Melnikow) 128, 236.
- 2-Nitrostilben-4-carbonsäure (P. Pfeiffer, D. J. du Plessis, J. Richarz u. B. Stallmann) 127, 172.
- m-Nitro-p-toluol-diazonium-2,1-naphtholsulfonat (H. Th. Bucherer u. C. Tama) 127, 59.
- 4-Nitro-2-toluolsulfonylamino-1-toluol (H. Th. Bucherer u. R. Russischwili) 128, 122.
- 1-Nitrotolyl-2-phenyl-4,5-diketo-pyrrolidin (H. Th. Bucherer u. R. Russischwili) 128, 117.
- Octooytetraphenyläthan (J. Mikšič, A. Režek u. Z. Pinterovič) 127, 191.
- Oxalsäure-äthylester (E. Bergmann u. H. A. Wolff) 128, 231.
- Oxalsäure-methyl-(β -oxäthyl)-ester (E. Bergmann u. H. A. Wolff) 128, 232.
- Oxyd-Oxazole (W. Dilthey u. J. Friedrichsen) 127, 292.

- Oxindole, N-substituierte (R. Stollé) 128, 1.
- Oxyäthylsulfonesigsäure (J. A. Reuterskiöld) 127, 269, 274.
- 6-Oxy-4-amino-chinolin (H. John) 128, 201, 208, 209.
- β (m)-Oxyanthracen (J. Loevenich, W. Becker u. Th. Schröder) 127, 258, 257.
- 4-(3,4)-Oxybenzol-2-indolindigo (H. Machemer) 127, 143.
- 8-Oxybenzol-2-indolindigo (H. Machemer) 127, 143.
- 6-Oxy-4-brom-chinolin (H. John) 128, 212.
- 6-Oxy-chinolin-4-carbonsäure (H. John) 128, 194.
- 6-Oxy-chinolin-4-carbonsäure-äthylester (H. John) 128, 202.
- 6-Oxy-chinolin-4-carbonsäure-amid (H. John) 128, 195.
- 6-Oxy-chinolin-4-carbonsäure-azid (H. John) 128, 206.
- 6-Oxy-chinolin-4-carbonsäure- β -chloräthylester (H. John) 128, 197.
- 6-Oxy-chinolin-4-carbonsäure-chlorid (H. John) 128, 195.
- 6-Oxy-chinolin-4-carbonsäure-hydrazid (H. John) 128, 204.
- 6-Oxy-4-chinolyli-cyansäureester (H. John) 128, 207.
- 6-Oxy-chinolyli-diäthylamid (H. John) 128, 196.
- 6-Oxy-4-chinolyli-urethan (H. John) 128, 206.
- 6-Oxy-4-chlor-chinolin (H. John) 128, 211.
- 2-Oxyfluoren (J. Loevenich, W. Becker u. Th. Schröder) 127, 251, 253.
- 6-Oxy-4-jod-chinolin (H. John) 128, 215.
- 4-Oxy-1-methylbenzol-3,5-disulfamid (W. Steinkopf u. P. Jaeger) 128, 85.
- 4-Oxy-2-methylbutan-3-on-1-sulfinsäure (E. Eigenberger) 127, 331.
- 2-(Oxyphenyl)-4,5-dimethyl-oxido-oxazol (W. Dilthey u. J. Friedrichsen) 127, 298.
- 2-(2-Oxyphenyl)-4-methyl-5-phenyl-oxido-oxazol (W. Dilthey u. J. Friedrichsen) 127, 302.
- Oxyphenyl-orthoxytolylsulfone (J. Zehenter u. F. Plass) 127, 268, 265, 266.
- Oxysulfone der arom. Reihe (J. Zehenter u. F. Plass) 127, 263.
- Perbenzoesäure, Oxydationsmittel (B. A. Arbusow u. B. M. Michailow) 127, 1.
- Peressigsäure, Oxydationsmittel (B. A. Arbusow u. B. M. Michailow) 127, 1, 2.
- 1-p-Phenetyl-3-p,p'-diphenylmethyl-5-äthoxy-inden (K. Brand u. W. Bausch) 127, 231.
- Phenylamido-1-naphthalincarbonsäure-2 (R. Stollé) 128, 80.
- Phenylamidonaphthalin-2-carbonsäure-1 (R. Stollé) 128, 81.
- Phenylarsindichlorid-3-sulfofluorid (W. Steinkopf u. P. Jaeger) 128, 81.
- Phenylarsinsäure-3-sulfofluorid (W. Steinkopf u. P. Jaeger) 128, 81.
- Phenyl-1-benzo-6,7(4,5)-isatin (R. Stollé) 128, 28, 31.
- Phenylborsäure-o-carbonsäure (W. König u. W. Scharrnbeck) 128, 164.
- Phenyl-1-brom-5-isatin (R. Stollé) 128, 25.
- Phenyl-1-brom-5-isatin-p-dimethylamidoanil-3 (R. Stollé) 128, 14.
- Phenyl-1-brom-5(8)-oxindol (R. Stollé) 128, 13, 16.
- Phenylcarbaminsäure-p-chlorphenylester (N. Melnikow) 128, 237.
- Phenylcarbaminsäure- β -naphthylester (N. Melnikow) 128, 237.
- Phenylcarbaminsäurenitrophenylester (N. Melnikow) 128, 238.
- Phenylcarbaminsäure-p-tolyester (N. Melnikow) 128, 237.
- Phenyl-1-dibrom-3,5(3,8)-oxindol (R. Stollé) 128, 14.
- Phenyldichlorsarin-8-sulfochlorid (W. Steinkopf u. P. Jaeger) 128, 82.
- Phenyl-1-dichlor-3,8-oxindol (R. Stollé) 128, 18.
- 2-Phenyl-4,5-dimethyl-oxido-oxazol (W. Dilthey u. J. Friedrichsen) 127, 297.
- [Phenyl-1-indol]-3-(thionsaphthen)-2-indirubin (R. Stollé) 128, 88.
- Phenyl-1-isatin (R. Stollé) 128, 28.

- Phenyl- $\alpha(\beta)$ -naphthyl-amidooxalsäure-äthylester (R. Stollé) 128, 27, 30.
- Phenyl- $\alpha(\beta)$ -naphthyl-amidooxalsäureanilid (R. Stollé) 128, 28, 30.
- Phenyl- $\alpha(\beta)$ -naphthyl-amidooxalsäurechlorid (R. Stollé) 128, 27, 29.
- Phenyl- β -naphthylaminooxalsäure (R. Stollé) 128, 29.
- Phenyl-1-phthaliden-3-oxo-2-(indoldihydrid-2,3) (R. Stollé) 128, 38.
- Phenyl-1-tetrabrom-3,3,5,7-oxindol (R. Stollé) 128, 17.
- Phenyl-1-tribrom-3,3,5-oxindol (R. Stollé) 128, 17.
- α -Pinen, Oxydation (B. A. Arbusow u. B. M. Michailow) 127, 1, 12.
- Propyl-trichlormethylcarbonat (W. Nekrassow u. N. Melnikow) 127, 218.
- Reduktion org. Halogenverb. (K. Brand u. W. Bausch) 127, 219.**
- Reduktion org. Halogenverb. u. Verb. der Tetraarylbutanreihe (K. Brand, O. Horn und W. Bausch) 127, 240.**
- Resorcin u. Glyoxal (J. Mikšić, A. Režek u. Z. Pinterović) 127, 189.
- Senföle, Einw. auf Oxime (An. Obregia u. C. V. Gheorghiu) 128, 239.**
- Silber-Indigomalonester (H. Machemer) 127, 141.
- Silber-Indolbase (H. Machemer) 127, 148.
- Stilbencarbonsäuren, Aktivierungsversuche (P. Pfeiffer, D. J. du Plessis, J. Richarz u. B. Stallmann) 127, 169.
- 2-Styryl-4,5-dimethyl oxido-oxazol (W. Dilthey u. J. Friedrichsen) 127, 800.
- Sulfide, Oxydation mittels Benzoylhydroperoxyd (L. N. Lewin) 127, 77.
- Sulfinessigsäure (J. A. Reuter-skiöld) 127, 269, 271.
- Sulfofluoride, aromatische (W. Steinkopf u. P. Jaeger) 128, 68.
- Tetraarylbutanreihe, Verb. (K. Brand u. Bausch) 127, 219.**
- $\alpha, \alpha', \beta, \beta'$ -Tetrabromdiäthylsulfon (L. N. Lewin) 127, 87.
- $\beta, \beta', \gamma, \gamma'$ -Tetrabromdipropylsulfon (L. N. Lewin) 127, 91.
- 5,6,7,8-Tetrachlor-1,2-naphthanthrachinon (H. Waldmann) 127, 209.
- 1,1,4,4-p,p',p'',p'''-Tetra(chlorphenyl)-butadien-1,3 (K. Brand u. W. Bausch) 127, 238; (K. Brand, O. Horn u. W. Bausch) 246.
- 1,1,4,4-p,p',p'',p'''-Tetra(chlorphenyl)-butatrien-1,2,3 (K. Brand u. W. Bausch) 127, 234; (K. Brand, O. Horn u. W. Bausch) 245.
- 1,1,4,4-p,p',p'',p'''-Tetra(chlorphenyl)butin-2 (K. Brand u. W. Bausch) 127, 239; (K. Brand, O. Horn u. W. Bausch) 244.
- 1,1,4,4-p,p',p'',p'''-Tetra(chlorphenyl)-2,3-dichlorbuten-2 (K. Brand u. W. Bausch) 127, 231; (K. Brand, O. Horn u. W. Bausch) 245.
- 1,1,4,4-p,p',p'',p'''-Tetra(chlorphenyl)-2,2,3,3-tetrachlorbutan (K. Brand u. W. Bausch) 127, 232.
- Tetracosansäure (E. Jantzen u. C. Tiedcke) 127, 290.
- cis(trans)-Tetrahydroselenophen- α, α' -dicarbonsäure (A. Fredga) 127, 106, 107.
- 1,1,4,4-p,p',p'',p'''-Tetraphenylbutadien-1,3 (K. Brand, O. Horn u. W. Bausch) 127, 243.
- 1,1,4,4-p,p',p'',p'''-Tetraphenylbutatrien-1,2,3 (K. Brand u. W. Bausch) 127, 230.
- 1,1,4,4-p,p',p'',p'''-Tetraphenylbutin-2 (K. Brand u. W. Bausch) 127, 228; (K. Brand, O. Horn u. W. Bausch) 242.
- 1,1,4,4-p,p',p'',p'''-Tetraphenyl-2,3-dibrombuten-2 (K. Brand u. W. Bausch) 127, 225.
- 1,1,4,4-Tetraphenylbutan (K. Brand u. W. Bausch) 127, 237.
- Tetraphenyl-cyclo-pentadienol (W. Dilthey u. F. Quint) 128, 147.
- Tetraphenyl-cyclo-pentadienon (W. Dilthey u. F. Quint) 128, 139, 146; ~, bromiert 148.
- 2,3,4,5-Tetraphenyl-cyclopentenon (W. Dilthey u. F. Quint) 128, 145, 146, 148.

- 2,3,4,5-Tetraphenyl-3-oxy-4,5-cyclopentenon (W. Dilthey u. F. Quint) 128, 144.
- 3(2)-Thionaphthen-2-indolindigo (H. Machemer) 127, 143, 144.
- Toluolsulfonyl-(N³)(N⁴)-m-toluylen-diamin (H. Th. Bucherer u. R. Russischwilli) 128, 123, 124, 126.
- Toluolsulfonyl-(N³)-amino-2-nitro-1-toluol (H. Th. Bucherer u. R. Russischwilli) 128, 125.
- Toluolsulfonylaminomethylatophan, Methyl- u. Äthylester (H. Th. Bucherer u. R. Russischwilli) 128, 130.
- p(o)(m)-Tolyl-borsäure (W. König u. W. Scharrnbeck) 128, 161, 162.
- p-Tolyl-1-methyl-5-isatin (R. Stollé) 128, 25.
- Tolyl-[2- oder 4-phenylsulfon]-4 oder 2-diphenylsulfonsäure (W. Steinkopf u. P. Jaeger) 128, 80.
- Triäthylsulfoniumjodid - Bromoform (W. Steinkopf u. H. Teichmann) 127, 353.
- Triäthylsulfoniumjodid - Jodoform 1:1 (W. Steinkopf u. H. Teichmann) 127, 352.
- Tribenzylaminjodhydrat-Bromoform (W. Steinkopf u. H. Teichmann) 127, 349.
- Trichloracetyl-diphenylamid (R. Stollé) 128, 18.
- Trichlormethylchlorcarbonat, Einw. auf Phenole (N. Melnikow) 128, 233.
- Trichlormethylchlorcarbonat u. Alkohole (W. Nekrassow u. N. Melnikow) 127, 210.
- Trimethylsulfoniumjodid - Jodoform (1:2) (W. Steinkopf u. H. Teichmann) 127, 353.
- 2,6,8'(4')-Trinitrostilben-4-carbonsäure (P. Pfeiffer, D. J. du Plessis, J. Richarz u. B. Stallmann) 127, 179, 180.
- 2,4,6-Triphenyl-oxazol (W. Dilthey u. J. Friedrichsen) 127, 305.
- 2,4,5-Triphenyl-oxido-oxazol (W. Dilthey u. J. Friedrichsen) 127, 303.
- Tschugaeff - Zerewittinoff - Bestimmung (H. Machemer) 127, 152.
- Wasserstoffatome, positivierete (W. Dilthey u. J. Friedrichsen) 127, 292.
- Wernersche Koordinationshefe (H. Machemer) 127, 111.
- Xanthochinsäurederivate (H. John) 128, 190.
- 1,3,5-Xylenolsulfamid (W. Steinkopf u. P. Jaeger) 128, 86.
- 1,3,5-Xylenolsulfonfluorid (W. Steinkopf u. P. Jaeger) 128, 86.
- Zinkindigo (H. Machemer) 127, 187.
- Zinnchlorid - indigomalonester (H. Machemer) 127, 141.





Formelregister

C₂-Gruppe

C₂H₄O₂Cl₂S α,α'-Dichlordimethylsulfon (L. N. Lewin) 127, 82.

C₄-Gruppe

C₄H₈O₂Cl₂ β-Chloräthyl-Trichlormethyl-carbonat (W. Nekrassow u. N. Melnikow) 127, 214.
 C₄H₈OS Divinylsulfoxyd (L. N. Lewin) 127, 86.
 C₄H₈O₂Br₂ α,α'-β,β' Tetrabromdiäthylsulfon (L. N. Lewin) 127, 87.
 C₄H₈O₂S Divinylsulfon (L. N. Lewin) 127, 87.
 C₄H₈O₂S₂ Oxyäthylsulfonesigsäure (J. A. Reuterskiöld) 127, 275.
 C₄H₁₀O₂S β,β'-Dioxydiäthylsulfoxyd (L. N. Lewin) 127, 84.
 C₄H₁₀O₂S β,β'-Dioxydiäthylsulfon (L. N. Lewin) 127, 86.

— 4 IV —

C₄H₈OCl₂S α(β)-Chlorvinyl-β'-chloräthyl-sulfoxyd (L. N. Lewin u. J. Tschukoff) 128, 175, 176.
 C₄H₈O₂Cl₂S α(β) - Chlorvinyl - β' - chloräthylsulfon (L. N. Lewin u. J. Tschukoff) 128, 176, 177.
 C₄H₈OCl₂S α,α'-Dichlordiäthylsulfoxyd (L. N. Lewin) 127, 83.
 C₄H₈OBr₂S β,β'-Dibromdiäthylsulfoxyd (L. N. Lewin) 127, 84.
 C₄H₈O₂Cl₂S α,α'-Dichlordiäthylsulfon (L. N. Lewin) 127, 83.
 C₄H₈O₂Br₂S β,β'-Dibromdiäthylsulfon (L. N. Lewin) 127, 84.

C₆-Gruppe

C₆H₆O₆ Oxalsäure-methyl(β-oxäthyl)-ester (E. Bergmann u. H. A. Wolff) 128, 232.

— 5 III —

C₆H₆O₂Cl₂ Allyl-Trichlormethylcarbonat (W. Nekrassow u. N. Melnikow) 127, 214.
 (C₆H₆O₂S)₂ 2-Methylbutadien-2,3-sulfon <1,4> (E. Eigenberger) 127, 332.
 C₆H₆O₂Cl₂ Propyl-Trichlormethylcarbonat (W. Nekrassow u. N. Melnikow) 127, 218.
 Isopropyl-Trichlormethylcarbonat (W. Nekrassow u. N. Melnikow) 127, 216.

- $C_5H_8O_2S$ 2-Methylbuten-2-sulfon<1,4>, Isoprensulfon (E. Eigenberger) 127, 324.
 $C_5H_8O_2S$ 2-Methylbutan-3-on-sulfon<1,4> (Isopentanonsulfon) (E. Eigenberger) 127, 331.
 $C_5H_{11}J_2S$ Trimethylsulfoniumjodid-Jodoform (1:2) (W. Steinkopf u. H. Teichmann) 127, 354.

— 5 VI —

- $C_5H_8O_2Cl_2Br_2$ β,γ -Dibrompropyl-Trichlormethylcarbonat (W. Nekrassow u. N. Melnikow) 127, 215.
 $C_5H_8O_2Br_2S$ 2,3-Dibrom-2-methylbutansulfon<1,4> (Isoprensulfondibromid) (E. Eigenberger) 127, 327.
 $C_5H_8O_2BrS$ 3-Brom-2-methylbutan-2-ol-sulfon<1,4> (Isoprensulfonbromhydrin) (E. Eigenberger) 127, 328.
 $C_5H_{11}Br_2JS$ Dimethyläthylsulfoniumjodid-Bromoforn (W. Steinkopf u. H. Teichmann) 127, 354.
 $C_5H_{11}ONJ$ Cholinjodid (W. Steinkopf u. H. Teichmann) 127, 355.

 C_6 -Gruppe

- $C_6H_8O_2Se$ cis (trans) - Tetrahydroselenophen- α, α' -dicarbonsäure (A. Fredga) 127, 105, 106, 107.
 $C_6H_8O_2Cl_2$ Isobutyltrichlormethylcarbonat (W. Nekrassow u. N. Melnikow) 127, 214.
 $C_6H_{10}OS$ Diallylsulfoxyd (L. N. Lewin) 127, 90.
 $C_6H_{10}O_2S$ Diallylsulfon (L. N. Lewin) 127, 91.
 $C_6H_{10}O_2S$ 3-Methoxy-2-methylbuten-2-sulfon<1,4> (Isoprensulfonenolmethyläther) (E. Eigenberger) 127, 329.
 $C_6H_{13}J_2S$ Dimethyläthylsulfoniumjodid-jodoform (1:2) (W. Steinkopf u. H. Teichmann) 127, 354.
 $C_6H_{14}J_2S$ Diäthylmethylsulfoniumjodid: Jodoform (W. Steinkopf u. H. Teichmann) 127, 355.

— 6 IV —

- C_6H_4OBrB p-Bromphenyl-boroxyd (W. König u. W. Scharrnbeck) 128, 158.
 C_6H_4ONCl 2(6,4)-Chlor-3-nitro-phenol (H. van Erp) 127, 22, 23, 30, 33, 37.
 $C_6H_4ON_2Cl$ 2-Chlor-4-amino-5-nitrophenol (H. van Erp) 127, 38.
 $C_6H_5O_2ClB$ o-Chlorphenyl-borsäure (W. König u. W. Scharrnbeck) 128, 159.
 $C_6H_5O_2BrB$ p-Bromphenyl-borsäure (W. König u. W. Scharrnbeck) 128, 158.
 $C_6H_{10}O_2Br_4S$ $\beta\beta\gamma\gamma'$ -Tetrabromdipropylsulfon (L. N. Lewin) 127, 91.
 $C_6H_{10}O_2Br_2S$ 2,3-Dibrom-3-methoxy-2-methylbutan-sulfon<1,4> (Dibromid des Isoprensulfonenolmethyläthers) (E. Eigenberger) 127, 330.
 $C_6H_{10}O_2S_2Br_4$ (Dibrom-methyl-sulfonyl-äthyl)äther (J. A. Reuterskiöld) 127, 276.

— 6 V —

- C₆H₄O₂Cl₂SA₂** Phenylchlorarsin-8-sulfochlorid (W. Steinkopf u. P. Jaeger) 128, 82.
C₆H₄O₂ClFS 2-Chlorphenolsulfofluorid (W. Steinkopf u. P. Jaeger) 128, 87.
C₆H₄O₂FSA₂ Phenylarsinsäure-8-sulfofluorid (W. Steinkopf u. P. Jaeger) 128, 81.
C₆H₄O₂NSA₂ Phenylarsinsäure-8-sulfamid (W. Steinkopf u. P. Jaeger) 128, 81.

— 6 VI —

- C₆H₄O₂Cl₂FSA₂** Phenylarsindichlorid-8-sulfofluorid (W. Steinkopf u. P. Jaeger) 128, 82.

O₇-Gruppe

- C₇H₇O₂B** p(o)-Tolyl-boroxyd (W. König u. W. Scharrnbeck) 128, 161.
C₇H₇O₂B m-Anisyl-boroxyd (W. König u. W. Scharrnbeck) 128, 161.
C₇H₇O₂B Phenylborsäure-o-carbonsäure; m-Borbenzoesäure (W. König u. W. Scharrnbeck) 128, 164, 165.
C₇H₇O₂S Methylphenylsulfon (W. Steinkopf u. P. Jaeger) 128, 78.
C₇H₇O₂B p(o)(m)-Tolyl-borsäure (W. König u. W. Scharrnbeck) 128, 161.
C₇H₇O₂B p(o)(m)-Methoxyphenyl-borsäure (p-Anisylborsäure) (W. König u. W. Scharrnbeck) 128, 158.
C₇H₁₀J₂S Triäthylsulfoniumjodid-jodoform 1:1 (W. Steinkopf u. H. Teichmann) 127, 352.

— 7 IV —

- C₇H₇O₂NCl** Methyl-[2(4)-chlor-3-nitrophenyl]-äther (H. van Erp) 127, 24, 28, 33.
C₇H₇O₂F₂S₂ m-Kresoldisulfofluorid (W. Steinkopf u. P. Jaeger) 128, 84.
C₇H₁₀O₂N₂S₂ m-Kresoldisulfamid (W. Steinkopf u. P. Jaeger) 128, 84.
C₇H₇O₂N₂S₂ 4-Oxy-1-methylbenzol-3,5-disulfamid (W. Steinkopf u. P. Jaeger) 128, 86.
C₇H₁₀Br₂J₂S Triäthylsulfoniumjodid-bromoform (W. Steinkopf u. H. Teichmann) 127, 353.

— 7 V —

- C₇H₇O₂NF₂S₂** Nitro-m-Kresoldisulfofluorid (W. Steinkopf u. P. Jaeger) 128, 85.
C₇H₇O₂JFS 2-Jodtoluol-4-sulfofluorid (W. Steinkopf u. P. Jaeger) 128, 74.
C₇H₇O₂JFS 2-Jodanisol-4-sulfofluorid (W. Steinkopf u. P. Jaeger) 128, 75.

O₈-Gruppe

- C₈H₇ON** Oxindol (R. Stollé) 128, 2.
C₈H₇O₂Cl₂ Anissäurenitril (An. Obregia u. C. V. Gheorghiu) 128, 290.
C₈H₇O₂Cl₂ p-Chlorphenyltrichlormethylcarbonat (N. Melnikow) 128, 236.

— 8 IV —

- $C_8H_4O_2NCl_2$ Nitrophenyltrichlormethylcarbonat (N. Melnikow) 128, 236.
 $C_8H_6O_2NCl$ [2(6,4)-Chlor-3-nitro-phenyl]-acetat (H. van Erp) 127, 24, 31, 34.
 $C_8H_6O_2NCl$ Äthyl-[2(6)-chlor-3-nitrophenyl]äther (H. van Erp) 127, 24, 32, 37.
 $C_8H_6O_2N_2Cl$ Äthyl-[2-chlor-4-amino-5-nitro-phenyl]-äther (H. van Erp) 127, 36.
 $C_8H_9O_2FS$ 1,3,5-Xylenolsulfofluorid (W. Steinkopf u. P. Jaeger) 128, 86.
 2,4-Dimethylphenolsulfofluorid (W. Steinkopf u. P. Jaeger) 128, 87.
 $C_8H_{11}O_2NS$ 1,3,5-Xylenolsulfamid (W. Steinkopf u. P. Jaeger) 128, 86.

 C_9 -Gruppe

- $C_9H_7O_2Cl_3$ p-Kresyltrichlormethylcarbonat (N. Melnikow) 128, 235.
 $C_9H_8ON_2$ 6-Oxy-4-amino-chinolin (H. John) 128, 208, 210.
 C_9H_8ON Methyl-7-oxindol (R. Stollé) 128, 2.
 $C_9H_9O_2N$ N-Methyloxanilsäure (R. Stollé) 128, 19.

— 9 IV —

- $C_9H_7ONBr_2$ Methyl-1-dibrom-5,7-isatin (R. Stollé) 128, 20.
 C_9H_7ONCl 6-Oxy-4-chlor-chinolin (H. John) 128, 212.
 C_9H_7ONBr 6-Oxy-4-brom-chinolin (H. John) 128, 213.
 C_9H_7ONJ 6-Oxy-4-jod-chinolin (H. John) 128, 216.
 C_9H_7ONBr Methyl-1-brom-5-isatin (R. Stollé) 128, 20.
 $C_9H_7ONBr_2$ Methyl-1-dibrom-5,7-oxindol (R. Stollé) 128, 7.
 $C_9H_7O_2N_2Br$ Methyl-1-isonitroso-3-brom-5-oxindol (Oxim des Methyl-1-brom-5-isatins) (R. Stollé) 128, 6.
 C_9H_7ONBr Methyl-1-brom-5-oxindol (R. Stollé) 128, 5.
 $C_9H_7ONCl_2$ Dichloracetyl-methylanilid (R. Stollé) 128, 7.

— 9 V —

- $C_9H_7ONCl_2Br$ Methyl-1-dichlor-3,3-dibrom-5,7-oxindol (R. Stollé) 128, 9.
 $C_9H_7ONCl_2Br$ Methyl-1-dichlor-3,3-brom-5-oxindol (R. Stollé) 128, 8.
 $C_9H_9O_2N_2FS$ Dinitromesitylensulfofluorid (W. Steinkopf u. P. Jaeger) 128, 76.
 $C_9H_{11}O_2NFS$ Amidomesitylensulfofluorid (W. Steinkopf u. P. Jaeger) 128, 76.
 $C_9H_{13}O_2N_2FS$ Diamidomesitylensulfofluorid (W. Steinkopf u. P. Jaeger) 128, 77.

 C_{10} -Gruppe

- $C_{10}H_{14}O_2$ Anetholoxyd (B. A. Arbusow u. B. M. Michailow) 127, 99.
 $C_{10}H_{14}O_3$ Eugenoloxyd (Iso-eugenoloxyd) (B. A. Arbusow u. B. M. Michailow) 127, 101, 102(?)
 $C_{10}H_{16}O$ d- Δ^2 -Carenoloxyd (B. A. Arbusow u. B. M. Michailow) 127, 7.
 $C_{10}H_{16}O_2$ Limonendioloxyd (B. A. Arbusow u. B. M. Michailow) 127, 98.

— 10 III —

- $C_{10}H_8O_2N_2$ 6-Oxy-4-chinoly-l-cyansäureester (H. John) 128, 207.
 $C_{10}H_7OB$ α -Naphthyl-boroxyd (W. König u. W. Scharrnbeck) 128, 163.
 $C_{10}H_7O_2N$ 6-Oxy-chinolin-4-carbonsäure (H. John) 128, 194.
 $C_{10}H_8O_2N_2$ 6-Oxy-chinolin-4-carbonsäureamid (H. John) 128, 196.
 $C_{10}H_8O_2N_2$ 6-Oxy-chinolin-4-carbonsäurehydrazid (H. John) 128, 204.
 $C_{10}H_8O_2B$ α -Naphthylborsäure (W. König u. W. Scharrnbeck) 128, 163.
 $C_{10}H_{10}ON_2$ 6-Methoxy-4-amino-chinolin (H. John) 128, 188.
 $C_{10}H_{10}O_2N_2$ o,o'-Dinitro-p-toluylsäure, Äthylester (P. Pfeiffer, D. J. du Plessis, R. Eicharz u. B. Stallmann) 127, 178.
 $C_{10}H_{11}ON_2$ 6-Methoxy-4-hydrazino-chinolin (H. John) 128, 219.
 $C_{10}H_{11}O_2N$ Äthylloxanilsäure (R. Stollé) 128, 21.
 $C_{10}H_{13}O_2N_2$ Carbanilidoacetoxim (A. Obregia u. C. V. Gheorghiu) 128, 296.
 $C_{10}H_{20}O_2S_2$ Isoprendisulfon (E. Eigenberger) 127, 327.

— 10 IV —

- $C_{10}H_8O_2NCl$ 6-Oxy-chinolin-carbonsäure-chlorid (H. John) 128, 195.
 $C_{10}H_8O_2NS$ 4-Nitro-naphthalin-1-sulfinsäure (W. Brunetti) 128, 46.
 $C_{10}H_8ONBr$ 6-Methoxy-4-brom-chinolin (H. John) 128, 214.
 $C_{10}H_8ONBr_3$ Äthyl-1-tribrom-3,3,5-oxindol (R. Stollé) 128, 12.
 $C_{10}H_8ONJ$ 6-Methoxy-4-jod-chinolin (H. John) 128, 217.
 $C_{10}H_8ONBr_2$ Äthyl-1-dibrom-3,8-oxindol (R. Stollé) 128, 10.
 $C_{10}H_8ONS$ 6-Methoxy-4-mercapto-chinolin (H. John) 128, 220.
 $C_{10}H_8O_2NS$ 6-Methoxy-chinolin-4-sulfosäure (H. John) 128, 221.
 $C_{10}H_{10}ONBr$ Äthyl-1-brom-6-oxindol (R. Stollé) 128, 11.
 $C_{10}H_{10}O_2N_2Cl_2$ Bis-chloracetyl-m-phenylendiamin (R. Stollé) 128, 8.
 $C_{10}H_{11}ONBr$ Äthyl-1-oxindol u. angelagertes Brom (R. Stollé) 128, 10.
 $C_{10}H_{11}O_2N_2Cl$ Äthyl-[2-chlor-4-acetylamino-5-nitro-phenyl]-äther (H. van Erp) 127, 86.

— 10 V —

- $C_{10}H_8O_4NClS$ 4-Nitro-naphthalin-1-sulfochlorid (W. Brunetti) 128, 46.

 C_{11} -Gruppe

- $C_{11}H_9O_2N_2$ 6-Methoxy-4-chinoly-l-cyansäureester (H. John) 128, 186.
 $C_{11}H_9O_2N$ 6-Oxy-chinolin-4-carbonsäure-methylester (H. John) 128, 202.
 $C_{11}H_{10}O_4N_2$ 2-(3(4)-Nitrophenyl)-4,5-dimethyl-oxido-oxazol (W. Dilthey u. J. Friedrichsen) 127, 299, 300.
 $C_{11}H_{11}O_2N$ 2-Phenyl-4,5-dimethyl-oxido-oxazol (W. Dilthey u. J. Friedrichsen) 127, 297.
 $C_{11}H_{11}O_2N_2$ 6-Methoxy-chinolin-4-carbonsäurehydrazid (H. John) 128, 182.
 $C_{11}H_{11}O_2N$ 2-(Oxyphenyl)-4,5-dimethyl-oxido-oxazol (W. Dilthey u. J. Friedrichsen) 127, 299.
 $C_{11}H_{11}O_4N$ 2-(2,4-Dioxyphenyl)-4,5-dimethyl-oxido-oxazol (W. Dilthey u. J. Friedrichsen) 127, 301.
 $C_{11}H_{14}O_2N_2$ Carbo-o(p)-toluidacetoxim (A. Obregia u. C. V. Gheorghiu) 128, 297.

$C_{11}H_{14}O_2N_2$ Carbanilido-methyl-äthyl-ketoxim (An. Obregia u. C. V. Gheorghiu) 128, 299.

— 11 IV —

$C_{11}H_{14}O_2N_2S$ 2-Methylbutan-3-on-sulfon <1,4> (Isopentanonsulfon), Phenylhydrazon (E. Eigenberger) 127, 331.

 C_{12} -Gruppe

$C_{12}H_8O_4$ 2,3-Naphthalindicarbonsäure (H. Waldmann) 128, 152.

$C_{12}H_{10}O_4$ Anethol-glykol-monoacetal (B. A. Arbusow u. B. M. Michailow) 127, 99.

$C_{12}H_{10}O_3$ Monoacetatgemisch des d- D^6 -Caren-Glykols (B. A. Arbusow u. B. M. Michailow) 127, 10.

— 12 III —

$C_{12}H_8O_3N$ 2,3-Naphthalinnitrilcarbonsäure (H. Waldmann) 128, 151.

$C_{12}H_7O_3Cl_3$ β -Naphthyl-trichlormethylcarbonat (N. Melnikow) 128, 235.

$C_{12}H_{10}O_3N_2$ Carbanilido-furfur-antialdoxim (An. Obregia u. C. V. Gheorghiu) 128, 294.

$C_{12}H_{11}O_3N$ 6-Methoxy-chinolin-4-carbonsäure-methylester (H. John) 128, 180.

6-Äthoxy-chinolin-4-carbonsäure (H. John) 128, 199.

6-Oxy-chinolin-4-carbonsäure-äthylester (H. John) 128, 202.

$C_{12}H_{11}O_4N$ 2-(3,4-Dioxymethylenphenyl)-4,5-dimethyloxido-oxazol (W. Dilthey u. J. Friedrichsen) 127, 299.

$C_{12}H_{11}O_3N_2$ 6-Oxy-chinolinyl-urethan (H. John) 128, 207.

$C_{12}H_{10}O_3N$ 2-(4-Methoxy-phenyl)-4,5-dimethyl-oxido-oxazol (W. Dilthey u. J. Friedrichsen) 127, 298.

$C_{12}H_{10}O_2N_2$ Carbo-o(p)-toluido-methyläthylketoxim (An. Obregia u. C. V. Gheorghiu) 128, 303.

Carbanilido-diäthylketoxim (An. Obregia u. C. V. Gheorghiu) 128, 305.

Carbanilido-methylpropylketoxim (An. Obregia u. C. V. Gheorghiu) 128, 305.

— 12 IV —

$C_{12}H_8O_2Cl_2S_2$ 3,3'-Biphenyldisulfochlorid (W. Steinkopf u. P. Jaeger) 128, 73.

$C_{12}H_8O_2F_2S_2$ 3,3'-Biphenyldisulfodfluorid (W. Steinkopf u. P. Jaeger) 128, 73.

$C_{12}H_8OBr_2$ Di-[p-bromphenyl]-borsäure (W. König u. W. Scharrnbeck) 128, 168.

$C_{12}H_{10}ONBr$ Bromacetyl- β -naphthylamin (R. Stollé) 128, 8.

$C_{12}H_{10}O_2NCl$ 6-Oxy-chinolin-4-carbonsäure- β -chloräthylester (H. John) 128, 198.

$C_{12}H_{11}OB$ Diphenyl-borsäure (W. König u. W. Scharrnbeck) 128, 166.

— 12 V —

$C_{12}H_{10}O_2FSA_2$ Diphenylarsinsäure-3-sulfofluorid (W. Steinkopf u. P. Jaeger) 128, 83.

— 12 VI —

$C_{11}H_9O_2ClFSA_2$ Diphenylchlorarsin-8-sulfofluorid (W. Steinkopf u. P. Jaeger) 128, 88.

 C_{13} -Gruppe

- $C_{11}H_9O_2Cl_2$ Di-p-Chlorphenylcarbonat (N. Melnikow) 128, 286.
 $C_{11}H_{10}O_2N_2$ Phenylcarbaminsäure-nitrophenylester (N. Melnikow) 128, 238.
 $C_{13}H_{12}ON_2$ Diphenylharnstoff (An. Obregia u. C. V. Gheorgiu) 128, 319.
 $C_{13}H_{12}O_4S$ $\alpha(\beta,\gamma)$ -Oxyphenyl-Orthooxytolylsulfon (J. Zehenter u. F. Plass) 127, 265, 266, 268.
 $C_{13}H_{12}O_2N$ 2-Styryl-4,5-dimethyl-oxido-oxazol (W. Dilthey u. J. Friedrichsen) 127, 300.
 $C_{13}H_{12}O_2N_2$ Iso-propyliden-(6-oxy-chinolin-4-carbonsäure)-hydrazid (H. John) 128, 205.
 $C_{13}H_{12}O_2N$ 6-Methoxy-chinolin-4-carbonsäure-äthylester (H. John) 128, 182.
 6-Äthoxy-chinolin-4-carbonsäure-methylester (H. John) 128, 199.
 6-Oxy-chinolin-4-carbonsäure-n(i)-propylester (H. John) 128, 208, 204.
 $C_{13}H_{14}O_2N_2$ 6-Methoxy-4-chinolyl-urethan (H. John) 128, 185.
 6-Methoxy-4-diacetylamino-chinolin (H. John) 128, 189.
 6-Methoxy-4-chinolyl-amino-äthanol (H. John) 128, 192.
 $C_{13}H_{14}O_4S_2$ Methylphenyl-[phenylsulfonyl]-sulfonsäure (W. Steinkopf u. P. Jaeger) 128, 77.
 $C_{13}H_{12}O_2N_2$ Carbanilido-methylisobutyl-ketoxym (An. Obregia u. C. V. Gheorghiu) 128, 307.

— 13 IV —

- $C_{13}H_9O_2NCl$ [2-Chlor-3-nitro-phenyl]-benzoat (H. van Erp) 127, 25.
 $C_{13}H_9O_2Br_2S$ α -Oxyphenyl-Orthooxytolylsulfon, Bromderivat (J. Zehenter u. F. Plass) 127, 266, 267.
 $C_{13}H_{10}O_2NCl$ Phenylcarbaminsäure-p-chlorphenylester (N. Melnikow) 128, 237.
 $C_{13}H_{10}O_2N_2S$ α -Oxyphenyl-Orthooxytolylsulfon, Nitroderivat (J. Zehenter u. F. Plass) 127, 265, 267.
 $C_{13}H_{12}O_2NCl$ 6-Methoxy-chinolin-4-carbonsäure- β -chloräthylester (H. John) 128, 192.
 $C_{13}H_{21}O_2N_2J_{11}$ Cholinjodid-Jodoform (2:3) (W. Steinkopf u. H. Teichmann) 127, 355.

 C_{14} -Gruppe

- $C_{14}H_{10}Cl_2$ p,p'-Dichlorstilben (K. Brand, O. Horn u. W. Bausch) 127, 245.

— 14 III —

- $C_{14}H_9O_2N$ Acridyl-9-carbonsäure (R. Stollé) 128, 40.
 $C_{14}H_{10}O_2N_2$ Phenyl-1-isatoxim-9 (R. Stollé) 128, 24.

- $C_{14}H_{11}O_2N$ Diphenyloxamidsäure (R. Stollé) 128, 28.
 $C_{14}H_{13}O_2N$ o-Anilidophenyllessigsäure (R. Stollé) 128, 13.
 Phenylcarbaminsäure-p-tolyloster (N. Melnikow) 128, 287.
 $C_{14}H_{16}O_2N_2$ Isopropyliden-(8-methoxychinolin-4-carbonsäure)-hydrazid
 (H. John) 128, 183.
 $C_{14}H_{16}O_2B$ Di-p-anisyl-borsäure (W. König u. W. Scharnbeck)
 128, 167.
 $C_{14}H_{16}O_2N_2$ 6-Oxy-chinolyl-diäthyl-amid (H. John) 128, 197.
 $C_{14}H_{16}O_4S_2$ Methylphenyl-[phenylsulfonyl]-sulfonsäuremethylester (W.
 Steinkopf u. P. Jaeger) 128, 78.
 $C_{14}H_{16}O_2N_2$ Carbo-o-toluidomethylisobutylketoxim (An. Obregia u. C.
 V. Gheorghiu) 128, 308.

— 14 IV —

- $C_{14}H_7ONBr_4$ Phenyl-1-tetrabrom-3,3,5,7-oxindol (R. Stollé) 128, 17.
 $C_{14}H_9ONBr_3$ Phenyl-1-tribrom-3,3,5-oxindol (R. Stollé) 128, 17.
 $C_{14}H_9O_2NBr$ Phenyl-1-brom-5-isotin (R. Stollé) 128, 25.
 Brom-7-acridincarbonsäure-9 (R. Stollé) 128, 40.
 $C_{14}H_9ONCl_2$ Phenyl-1-dichlor-3,3-oxindol (R. Stollé) 128, 18.
 $C_{14}H_9O_2NBr_2$ Phenyl-1-dibrom-3,5(3,3)-oxindol (R. Stollé) 128, 14, 15.
 $C_{14}H_{10}ONCl_2$ Trichloracetyl-diphenylamid (R. Stollé) 128, 18.
 $C_{14}H_{10}ONBr$ Phenyl-1-brom-5(3)-oxindol (R. Stollé) 128, 18, 16.
 $C_{14}H_{10}O_2NCl$ Diphenyloxanilsäurechlorid (R. Stollé) 128, 22.
 $C_{14}H_{10}O_4F_2S_2$ 2,2'(4,4')-[Dimethyl]-phenylen-o-sulfonylid-4,4'(6,6')-disulfo-
 fluorid (W. Steinkopf u. P. Jaeger) 128, 84, 86.
 $C_{14}H_{11}ONCl$ Dichloracetyl-diphenylamid (R. Stollé) 128, 16.
 $C_{14}H_{11}O_4F_2S_2$ 2,2'-Dimethylbiphenyl-5,5'-Disulfofluorid (W. Steinkopf u.
 P. Jaeger) 128, 74.
 $C_{14}H_{13}O_6F_2S_2$ 2,2'-Dimethoxy-5,5'-biphenyldisulfofluorid (W. Steinkopf
 u. P. Jaeger) 128, 75.
 $C_{14}H_{14}O_2N_2S$ 4-Nitro-2-toluolsulfonylamino-1-toluol (H. Th. Bucherer u.
 R. Russischwili) 128, 123.
 Toluolsulfonyl-(N²)-amino-2-nitro-1-toluol (H. Th. Bucherer
 u. R. Russischwili) 128, 125.
 $C_{14}H_{16}O_2N_2S$ Toluolsulfonyl-(N²)(N²)-m-toluyldiamin (H. Th. Bucherer
 u. R. Russischwili) 128, 123, 126.

 C_{16} -Gruppe

- $C_{16}H_{18}N$ Dimethyl-2,7-acridin (R. Stollé) 128, 41.
 $C_{16}H_{14}O_3$ Di-p-Kresylcarbonat (N. Melnikow) 128, 285.

— 15 III —

- $C_{16}H_9O_2N_3$ 2,6,3'(4')-Trinitrostilben-4-carbonsäure (P. Pfeiffer, D. J.
 du Plessis, J. Richarz u. B. Stallmann) 127, 180, 181.
 $C_{16}H_{10}O_2N_2$ 2,6-Dinitrostilben-4-carbonsäure (P. Pfeiffer, D. J. du
 Plessis, J. Richarz u. B. Stallmann) 127, 178.
 $C_{16}H_{11}O_4N$ 2-Nitrostilben-4-carbonsäure (P. Pfeiffer, D. J. du Plessis,
 J. Richarz u. B. Stallmann) 127, 172.
 $C_{16}H_{14}O_2N_2$ N-Methyloxanilsäure-anilid (R. Stollé) 128, 19.
 Carbo-o-toluido- α -benzaloxim (An. Obregia u. C. V. Gheorghiu) 128, 281.

- $C_{15}H_{14}O_3N_2$ Carboanilido-acetophenonoxim (An. Obregia u. C. V. Gheorghiu) 128, 309.
 $C_{15}H_{14}O_4N_2$ Carbanilido-resacetophenonoxim (An. Obregia u. C. V. Gheorghiu) 128, 311.
 $C_{16}H_{16}N_4S$ o-Ditolythioharastoff (An. Obregia u. C. V. Gheorghiu) 128, 280, 284.
 $C_{16}H_{33}J_{11}S_2$ Triäthylsulfoniumjodid-Jodoform (W. Steinkopf und H. Teichmann) 127, 352.

— 15 IV —

- $C_{15}H_9O_3N_2Cl$ 2,6(4,6)-Dinitro-2'(4')-chlorstilben-4(2)-carbonsäure (P. Pfeiffer, D. J. du Plessis, J. Richarz u. B. Stallmann) 127, 183, 188.
 $C_{15}H_{10}O_4NCl$ 2-Nitro-2'-chlorstilben-4-carbonsäure (P. Pfeiffer, D. J. du Plessis, J. Richarz u. B. Stallmann) 127, 177.

 C_{16} -Gruppe

- $C_{16}H_{11}O_5N_2$ Verb. (H. Th. Bucherer u. C. Tama) 127, 74.
 $C_{16}H_{11}O_4N$ 2',4'-Dioxy-2-phenylchinolin-4-carbonsäure (H. Th. Bucherer u. R. Russischwili) 128, 133.
 $C_{16}H_{13}O_4N_2$ 2-(3-)(2-)(4-)Nitrophenyl-4-methyl-5-phenyl-oxido-oxazol (W. Dilthey u. J. Friedrichsen) 127, 303.
 1-o-Nitrophenyl-2-phenyl-4,5-diketopyrroliden (H. Th. Bucherer u. R. Russischwili) 128, 117.
 $C_{16}H_{11}O_6N_2$ 4,6-Dinitrostilben-2-carbonsäure, Methylester (P. Pfeiffer, J. Richarz u. B. Stallmann) 127, 184.
 4,6-Dinitro-4'-methyl-stilben-2-carbonsäure (P. Pfeiffer, D. J. du Plessis, J. Richarz u. B. Stallmann) 127, 187.
 $C_{16}H_{13}O_7N_2$ 2,6(4,6)-Dinitro-2'(4')-methoxy-stilben-4(2)-carbonsäure (P. Pfeiffer, J. Richarz u. B. Stallmann) 127, 182, 185.
 $C_{16}H_{13}ON$ Methyl-1-benzyliden-3-oxindol (R. Stollé) 128, 5.
 $C_{16}H_{13}O_2N$ 2,5-Diphenyl-4-methyl-oxido-oxazol (W. Dilthey u. J. Friedrichsen) 127, 301.
 p-Tolyl-1-methyl-5-isatin (R. Stollé) 128, 26.
 Diphenyldiketopyrrolidin (H. Th. Bucherer u. R. Russischwili) 128, 116.
 $C_{16}H_{13}O_3N$ 2-(2-Oxyphenyl)-4-methyl-5-phenyl-oxido-oxazol (W. Dilthey u. J. Friedrichsen) 127, 302.
 $C_{16}H_{11}ON_2$ Verbindung $C_{16}H_{14}ON_2$? (H. Th. Bucherer u. R. Russischwili) 128, 105, 121.
 $C_{16}H_{14}O_2N_2$ 1-Anilino-2-phenyl-4,5-diketopyrrolidin (H. Th. Bucherer u. R. Russischwili) 128, 120.
 $C_{16}H_{16}O_3N$ Di-p-tolylamidooxalsäure (R. Stollé) 128, 26.
 γ -Anilino- γ -phenyl- α -ketobuttersäure (H. Th. Bucherer u. R. Russischwili) 128, 118.
 $C_{16}H_{16}O_2N_2$ Äthyloxamid (R. Stollé) 128, 22.
 Carbo-o(p)-toluidoacetophenonoxim (An. Obregia u. C. V. Gheorghiu) 128, 310.
 Carboanilidomethyl-p-tolyl-ketoxim (An. Obregia u. C. V. Gheorghiu) 128, 314.

$C_{10}H_{10}O_2N_2$ 4,6,4',6'-[Tetramethyl]-phenylen-o-sulfonylid (W. Steinkopf u. P. Jaeger) 128, 87.

— 16 IV —

- $C_{16}H_{10}O_2NCl$ Chloracetyl- α Aminoanthrachinon (R. Stollé) 128, 4.
 $C_{16}H_{11}O_2N_2Cl$ 4,6-Dinitro-4'-chlorstilben-2-carbonsäure, Methylester (P. Pfeiffer, D. J. du Plessis, J. Richarz u. B. Stallmann) 127, 188.
 $C_{16}H_{11}O_2N_2S$ p-Nitrobenzoldiazonium-2,1-naphtholsulfonat (H. Th. Bucherer u. O. Tama) 127, 58.
 $C_{16}H_{15}O_2N_2S$ Acetyl-(N^o)toluolsulfonyl-(N^o)-m-toluylendiamin (H. Th. Bucherer u. R. Russischwili) 128, 124.

C₁₇-Gruppe

- $C_{17}H_{13}O_2N_2$ Methyl-1-isoindigotin (R. Stollé) 128, 84.
 $C_{17}H_{13}O_2N$ α (Naphthylanthranilsäure (R. Stollé) 128, 29.
 Phenylamido-1-naphthalin-carbonsäure-2 (R. Stollé) 128, 30.
 Phenylamidonaphthalin-2-carbonsäure-1 (R. Stollé) 128, 31.
 Phenylcarbaminsäure- β -naphthylester (N. Melnikow) 128, 237.
 $C_{17}H_{15}O_2N$ 2-(8,4-Dioxymethylenphenyl)-4-methyl-5-phenyl-oxido-oxazol (W. Dilthey u. J. Friedrichsen) 127, 302.
 Dioxyatophan, Methylester (H. Th. Bucherer u. R. Russischwili) 128, 133.
 $C_{17}H_{15}O_2N_2$ 2,6,3'(4')-Trinitrostilben-4-carbonsäure, Äthylester (P. Pfeiffer, D. J. du Plessis, J. Richarz u. B. Stallmann) 127, 179, 181.
 $C_{17}H_{14}O_2N_2$ 6-Methyl-7-aminoatophan (H. Th. Bucherer u. R. Russischwili) 128, 127.
 $C_{17}H_{14}O_2N_2$ 1-Nitrotolyl-2-phenyl-4,5-diketopyrrolidin (H. Th. Bucherer u. R. Russischwili) 128, 117.
 $C_{17}H_{14}O_2N_2$ Dinitrostilben-carbonsäureester (P. Pfeiffer, D. J. du Plessis, J. Richarz u. B. Stallmann) 127, 178.
 4,6-Dinitro-4'-methylstilben-2-carbonsäure, Methylester (P. Pfeiffer, D. J. du Plessis, J. Richarz u. B. Stallmann) 127, 186.
 $C_{17}H_{14}O_2N_2$ 4,6-Dinitro-4'-methoxystilben-2-carbonsäure (P. Pfeiffer, D. J. du Plessis, J. Richarz u. B. Stallmann) 127, 186.
 $C_{17}H_{16}O_2N$ 2-(4-Methoxyphenyl)-4-methyl-5-phenyl-oxazol (W. Dilthey u. J. Friedrichsen) 127, 305.
 $C_{17}H_{16}O_2N$ 2-(4-Methoxyphenyl)-4-methyl-5-phenyl-oxido-oxazol (W. Dilthey u. J. Friedrichsen) 127, 302.
 $C_{17}H_{16}O_2S$ α -Oxyphenyl-Orthooxytolylsulfon, Acetylester (J. Zehender u. F. Plass) 127, 265, 267.
 $C_{17}H_{23}JAs$ Diäthylbenzylphenylarsoniumjodid (W. Steinkopf u. H. Teichmann) 127, 349.

— 17 IV —

$C_{17}H_{13}O_2N_2Cl$ 2,6-Dinitro-2'-chlorstilben-4-carbonsäure, Ester (P. Pfeiffer, D. J. du Plessis, J. Richarz u. B. Stallmann) 127, 183.

$C_{17}H_{21}NBr_2J$ Dimethyldibenzylammoniumjodid - Bromoform (W. Steinkopf u. H. Teichmann) 127, 347.

C_{18} -Gruppe

$C_{18}H_{10}O_2$ 1,2-Naphthanthrachinon (H. Waldmann) 127, 199.
 $C_{18}H_{11}O_2$ α -Benzoyl- β -naphthoesäure (H. Waldmann) 127, 198.

— 18 III —

$C_{18}H_8O_2Cl_4$ 5,6,7,8-Tetrachlor-1,2-naphthanthrachinon (H. Waldmann) 127, 209.
 $C_{18}H_8O_2Cl_2$ 3,6(7)-(6(7)-x)-Dichlor-1,2-naphthanthrachinon (H. Waldmann) 127, 208.
 $C_{18}H_8O_2Cl$ 6-Chlor-1,2-naphthanthrachinon (H. Waldmann) 127, 200.
 2-Chlor-5,6-benzanthrachinon (E. Schwenk u. H. Waldmann) 128, 324.
 $C_{18}H_9O_2Br$ 6(7)-Brom-1,2-naphthanthrachinon (H. Waldmann) 127, 206.
 $C_{18}H_{10}O_2Cl_2$ 4'(5')-Chlorphenyl-4-chlor-naphthylketon-2'-carbonsäure (H. Waldmann) 127, 207.
 $C_{18}H_{11}O_2N$ 6(7)8-Amino-1,2-naphthanthrachinon (W. Waldmann) 127, 206, 207.
 Phenyl-1-benzo-6,7(4,5)-isatin (R. Stollé) 128, 28, 31.
 α -Naphthyl-1-isatin (R. Stollé) 128, 28.
 Benzo-5,6-acridylcarbonsäure-9 (R. Stollé) 128, 41.
 Benzo-7,8-acridylcarbonsäure-9 (R. Stollé) 148, 42.
 2-Amino-5,6-benzanthrachinon (E. Schwenk u. H. Waldmann) 128, 324.
 $C_{18}H_{11}O_2Cl$ α -(p-Chlorbenzoyl)- β -naphthoesäure (H. Waldmann) 127, 199.
 $C_{18}H_{11}O_2Br$ 4'(5')-Bromphenyl-naphthylketon-2'-carbonsäure (H. Waldmann) 127, 205.
 $C_{18}H_{13}O_2N_2$ 1,6(7)-Diamino-2,3-naphthanthrachinon (H. Waldmann) 127, 207.
 $C_{18}H_{13}O_2N$ Phenyl- β -naphthylaminooxalsäure (R. Stollé) 128, 30.
 Äthyl-1-phthaliden-3-oxo-2-(indol-dihydrid-2,3) (R. Stollé) 128, 38.
 $C_{18}H_{14}O_2N_2$ Dimethyl-1,1'-isoindigotin (R. Stollé) 128, 35.
 $C_{18}H_{15}O_2N_2$ Methyl-benzyliden-(6-oxo-chinolin-4-carbonsäure)-hydrazid (H. John) 128, 206.
 $C_{18}H_{15}O_2N$ Dioxyatophan, Äthylester (H. Th. Bucherer u. R. Russischwili) 128, 184.
 $C_{18}H_{16}O_2N_2$ 2,6-Dinitro-2'-methoxystilben-4-carbonsäure, Äthylester (P. Pfeiffer, D. J. du Plessis, J. Richarz u. B. Stallmann) 127, 181.
 $C_{18}H_{16}O_2Br_2$ 1,1-p,p'-Diphenetyl-2,2-dibromäthen (K. Brand u. W. Bausch) 127, 227.
 $C_{18}H_{19}ON_2$ Äthyl-1-dimethylamidoanil-3-isatin (R. Stollé) 128, 10.
 $C_{18}H_{20}O_2N_2$ Diäthylloxanilid (R. Stollé) 128, 22.
 $C_{18}H_{20}O_2Br_2$ 1,1,p,p'-Diphenetyl-2,2-dibromäthan (K. Brand u. W. Bausch) 127, 226.
 $C_{18}H_{21}NJ_4$ Diäthylbenzylphenylammoniumjodid-Jodoform (W. Steinkopf u. H. Teichmann) 127, 346.

$C_{18}H_{20}J_4As$ Diäthylbenzylphenylarsoniumjodid-Jodoform (W. Steinkopf u. H. Teichmann) 127, 349.

— 18 IV —

$C_{18}H_{16}O_2BrS$ Bromnaphthanthrachinonsulfosäure (H. Waldmann) 127, 206.

$C_{18}H_{14}O_2NCl$ Phenyl- $\alpha(\beta)$ -naphthyl-amido-oxalsäurechlorid (R. Stollé) 128, 27, 29.

$C_{18}H_{16}ON_2Br$ Methyl-1-dimethylamido-benzyliden-3-dibrom-5,7-oxindol (R. Stollé) 128, 7.

$C_{18}H_{17}ON_2Br$ Methyl-1-p-dimethyl-amidobenzyliden-3-brom-5-oxindol (R. Stollé) 128, 7.

$C_{18}H_{18}ON_2Br$ Äthyl-1-brom-5-isatin-p-dimethylamidoanil-3 (R. Stollé) 128, 12.

$C_{18}H_{20}NCl_2J$ Diäthylbenzylphenylammoniumjodid-Chloroform (W. Steinkopf u. H. Teichmann) 127, 346.

$C_{18}H_{20}NBr_2J$ Diäthylbenzylphenylammoniumjodid-Bromoform (W. Steinkopf u. H. Teichmann) 127, 346.

$C_{18}H_{20}Br_2JAs$ Diäthylbenzylphenylarsoniumjodid-Bromoform (W. Steinkopf u. H. Teichmann) 127, 350.

$C_{18}H_{24}O_2N_2S_2$ 2,2'-Dimethylphenyl-5,5'-disulfonsäure, Dimethylamid (W. Steinkopf u. P. Jaeger) 128, 74.

 C_{19} -Gruppe

$C_{19}H_{14}O$ Fluorenyl-9-phenylester (J. Loevenich, W. Becker u. Th. Schröder) 127, 251, 254.

— 19 III —

$C_{19}H_{14}O_2N_4$ N,N'-Bis-(6-oxy-4-chinoly)-harnstoff (H. John) 128, 209.

$C_{19}H_{16}O_2N_2$ 7-Acetylamino-6-methylatophan (H. Th. Bucherer u. R. Russischwili) 128, 128, 129.

$C_{19}H_{16}O_2S_2$ 2,4-Di[phenylsulfon]-toluol (W. Steinkopf u. P. Jaeger) 128, 80.

$C_{19}H_{17}O_2N_2$ Methyl-benzyliden-(6-methoxy-chinolin-4-carbonsäure)-hydrazid (H. John) 128, 184.

$C_{19}H_{24}O_2N_4$ Chiteninhydrazid (H. John) 128, 226.

— 19 IV —

$C_{19}H_{21}O_2N_2Cl$ Chiteninchlorid (H. John) 128, 224.

 C_{20} -Gruppe

$C_{20}H_{18}OB$ Di- β -naphthyl-borsäure (W. König u. W. Scharrnbeck) 128, 168.

$C_{20}H_{18}O_2N_2$ Carbanilidobenzophenonoxim (An. Obregia und C. V. Gheorghiu) 128, 313.

$C_{20}H_{17}O_2N$ Phenyl- $\alpha(\beta)$ -naphthyl-amidooxalsäureäthylester (R. Stollé) 128, 27, 30.

$C_{20}H_{18}O_2N_2$ Diäthyl-1,1'-isoindigotin (R. Stollé) 128, 86.

$C_{20}H_{20}O_2N_4$ p-Dimethylamino-benzyliden-(6-methoxy-chinolin-4-carbonsäure)-hydrazid (H. John) 128, 184.

$C_{30}H_{30}O_3N_3$ Diäthyl-1,1'-dihydro-3,3'-oxy-3-isoindigotin (R. Stollé) 128, 85.

$C_{40}H_{24}O_4N_3$ Chiteninmethylester (H. John) 128, 224.

— 20 IV —

$C_{30}H_{10}O_3N_3Br_2$ Diäthyl-1,1'-dibrom-5,5'-isoindigotin (R. Stollé) 128, 86.

C_{21} -Gruppe

$C_{21}H_{14}O_4N_3$ 2-(8-Nitrophenyl)-4,5-diphenyl-oxido-oxazol (W. Dilthey u. J. Friedrichsen) 127, 304.

$C_{21}H_{15}ON$ Benzoyl-m-anthramid (J. Loevenich, W. Becker u. Th. Schröder) 127, 258.
2,4,5-Triphenyl-oxazol (W. Dilthey u. J. Friedrichsen) 127, 305.

$C_{21}H_{15}O_2N$ 2,4,5-Triphenyl-oxido-oxazol (W. Dilthey u. J. Friedrichsen) 127, 304.

$C_{21}H_{16}O_2N_4$ N,N'-Bis-(6-methoxy-4-chinoly)-harnstoff (H. John) 128, 187.

$C_{21}H_{23}JAs$ Äthylbenzylidiphenylarsoniumjodid (W. Steinkopf u. H. Teichmann) 127, 350.

$C_{21}H_{23}O_2N_3$ Chitenin-äthylester (H. John) 128, 225.

C_{23} -Gruppe

$C_{23}H_{13}O_3N$ β -Naphthyl-1-benzo-4,5-isatin (R. Stollé) 128, 88.

Dibenzo-1,2,7,8-acridyl-carbonsäure-9 (R. Stollé) 128, 42.

$C_{23}H_{13}O_3N$ Phenyl-1-phthaliden-8-oxo 2-(indol-dihydrid-2,3) (R. Stollé) 128, 88.

$C_{23}H_{14}O_3N_2$ β -Naphthyl-1-benzo-4,5-isatoxim-8 (R. Stollé) 128, 84.

$C_{23}H_{15}O_3N$ Di- β -naphthylaminoxalsäure (R. Stollé) 128, 82.

$C_{23}H_{16}O_3N_2$ α,α -Di- β -naphthylloxamid (R. Stollé) 128, 83.

$C_{23}H_{17}O_3N$ 2-(4-Methoxyphenyl)-4,5-diphenyl-oxido-oxazol (W. Dilthey u. J. Friedrichsen) 127, 304.

$C_{23}H_{17}O_4N_2$ 1-Anilino-2-phenyl-4,5-diketopyrrolidin mit diazotiertem p-Nitroanilin gekuppelt (H. Th. Bucherer u. Russischwili) 128, 121.

$C_{23}H_{19}ON_3$ Phenyl-1-isatin-dimethyl-amidoanil-3 (R. Stollé) 128, 24.

$C_{23}H_{20}O_3N_2$ Di-p-tolylamidooxalsäureanilid (R. Stollé) 128, 26.

$C_{23}H_{23}JAs$ Äthylbenzylidiphenyl-arsoniumjodid-jodoform (W. Steinkopf u. H. Teichmann) 127, 350.

— 22 IV —

$C_{23}H_{13}O_2NS$ [Phenyl-1-indol]-3-[thionaphthen]-2'-rubin (R. Stollé) 128, 88.

$C_{23}H_{14}O_2NCl$ Di- β -naphthyl-amidooxalsäurechlorid (R. Stollé) 128, 82.

$C_{23}H_{15}ON_3Br$ Phenyl-1-brom-5-isatin-p-dimethylamidoanil-3 (R. Stollé) 128, 14.

$C_{23}H_{23}Br_3JAs$ Äthylbenzylidiphenyl-arsoniumjodid-bromoform (W. Steinkopf u. H. Teichmann) 127, 351.

C₂₃-Gruppe

C₂₃H₁₇O₂N Di-β-naphthyl-amido-oxalsäuremethylester (R. Stollé) 128, 88.

C₂₄-Gruppe

C₂₄H₁₈O₂N₂ Phenyl-α(β)-naphthyl-amidooxalsäureanilid (R. Stollé) 128, 28, 80.

C₂₄H₁₈O₂N Di-β-naphthyl-amidooxalsäureäthylester (R. Stollé) 128, 88.

C₂₄H₂₁O₂N₂ N,N'-Bis-(6-methoxy-4-chinoly)-äthylen-diamin (H. John) 128, 193.

— 24 IV —

C₂₄H₂₀O₂N₂S 6(8)-Methyl-7(5)-toluolsulfonylaminoatophan (H. Th. Bucherer u. R. Russischwili) 128, 180, 182.

C₂₅-Gruppe

C₂₅H₁₇O₂S₂ Toly[2- oder 4-phenylsulfon]-4 oder 2[diphenylsulfonsäure W. Steinkopf u. F. Jaeger) 128, 80.

— 25 IV —

C₂₅H₂₁O₂N₂S Toluolsulfonylaminomethylatophan, Methylester (H. Th. Bucherer u. R. Russischwili) 128, 180.

C₂₆-Gruppe

C₂₆H₂₂O₂ Octooxytetraphenyläthan (J. Mikšić, A. Režek u. Z. Pin-terović) 127, 192.

— 26 III —

C₂₆H₂₀O₂N₂ Benzyliden-chitenin-hydrazid (H. John) 128, 226.

— 26 IV —

C₂₆H₂₄O₂N₂S Toluolsulfonylaminomethylatophan, Äthylester (H. Th. Bucherer u. R. Russischwili) 128, 181.

C₂₇-Gruppe

C₂₇H₂₀O₂S α(β,γ)-Oxyphenyl-Orthooxytolylsulfon, Benzylester (J. Zehenter u. F. Plass) 127, 265, 267, 268.

C₂₇H₂₀O₂N₂ Methyl-benzyliden-chitenin-hydrazid (H. John) 128, 227.

C₂₈-Gruppe

C₂₈H₂₀ Tetraphenylbutan (K. Brand u. W. Bausch) 127, 288.

C₂₈H₁₆Cl₄ 1,1,4,4-p,p',p'',p'''-Tetra(chlorphenyl)-butatrien-1,2,3 (K. Brand u. W. Bausch) 127, 284.

1-p-Chlorphenyl-3-n,p'-di(chlorphenyl)-methylen-5-chlorinden (K. Brand u. W. Bausch) 127, 286.

- $C_{28}H_{17}Cl_5$ Additionsverb. von Chlorwasserstoff an Tetra(chlorphenyl)-butatrien (K. Brand u. W. Bausch) 127, 237.
 $C_{28}H_{15}Cl_4$ Tetra(chlorphenyl)-butadien; 1,1,4,4-p,p',p'',p'''-Tetrachlorphenyl)-butin-2 (K. Brand u. W. Bausch) 127, 238, 239; (K. Brand, O. Horn u. W. Bausch) 245, 246.
 $C_{28}H_{15}Cl_6$ 1,1,4,4-p,p',p'',p'''-Tetra(chlorphenyl)-2,3-dichlorbuten-2 (K. Brand u. W. Bausch) 127, 231, 232.
 $C_{28}H_{15}Cl_8$ 1,1,4,4-p,p',p'',p'''-Tetra(chlorphenyl)-2,2,3,3-tetrachlorbutan (K. Brand u. W. Bausch) 127, 233.
 $C_{28}H_{20}O$ Benzoinpinakon (A. Weißberger u. H. Bach) 127, 261.

— 28 III —

- $C_{28}H_{18}O_2N_2$ Diphenyl-1,1'-isoindigotin (R. Stollé) 128, 37.
 $C_{28}H_{18}O_2N_2$ Diphenyl-1,1'-dihydro-3,3'-oxy-3-isoindigotin (R. Stollé) 128, 37.
 $C_{28}H_{16}O_2N_2$ Dibenzylloxanilid (R. Stollé) 128, 27.

— 28 IV —

- $C_{28}H_{16}O_2N_2Br_2$ Diphenyl-1,1'-dibrom-5,5'-isoindigotin (R. Stollé) 128, 37.

C₂₉-Gruppe.

- $C_{29}H_{20}O$ 2,3,4,5-Tetraphenyl-cyclopentadienon (W. Dilthey u. F. Quint) 128, 146.
 $C_{29}H_{22}O$ Tetraphenyl-cyclo-pentadienol (W. Dilthey u. F. Quint) 128, 147.
 Tetraphenyl-cyclopentenon (W. Dilthey u. F. Quint) 128, 148.
 $C_{29}H_{22}O_2$ 2,3,4,5-Tetraphenyl-3-oxy-4,5-cyclopentenon (W. Dilthey u. F. Quint) 128, 145.

— 29 III —

- $C_{29}H_{20}OBr_2$ Tetraphenyl-cyclo-pentadienon, bromiert (W. Dilthey u. F. Quint) 128, 148.

C₃₁-Gruppe

- $C_{31}H_{26}O_2$ Tetraphenyl-cyclo-pentadienol, Eisessigaddukt (W. Dilthey u. F. Quint) 128, 147.

C₃₂-Gruppe

- $C_{32}H_{17}O_4N$ 6(7)-Naphthanthrachinonyl-1'-anthrachinonylimid (H. Waldmann) 127, 204.

C₃₆-Gruppe

- $C_{36}H_{26}O_4$ 1,1,4,4-p,p',p'',p'''-Tetraphenetyl-butatrien-1,2,3 (K. Brand u. W. Bausch) 127, 230.
 $C_{36}H_{28}O_4$ 1,1,4,4-p,p',p'',p'''-Tetraphenetyl-butin-2 (K. Brand u. W. Bausch) 127, 229 (K. Brand, O. Horn u. W. Bausch) 243.
 1,1,4,4-p,p',p'',p'''-Tetraphenetyl-butadien-1,3 (K. Brand, O. Horn u. W. Bausch) 244.

— 36 III —

- $C_{33}H_{30}O_2N_2$ 5,6-5',6'-Dibenzo-N,N'-dihydro-1,2-1',2'-anthrachinonasin
(E. Schwenk u. H. Waldmann) 128, 335.
- $C_{38}H_{38}O_4Br_2$ 1,1,4,4-p,p',p'',p'''-Tetraphenetyl-2,3-dibrombutan-2 (K.
Braud u. W. Bausch) 127, 225.

 C_{37} -Gruppe

- $C_{37}H_{44}O_5N_6$ N,N'-Bis-(chitenyl-harnstoff) (H. John) 128, 323.

 C_{45} -Gruppe

- $C_{45}H_{47}N_7Br_3J_1$ Tribenzylaminjodhydrat - Bromoform (W. Steinkopf u.
H. Teichmann) 127, 349.

 C_{50} -Gruppe

- $C_{50}H_{26}O_6N_2$ Dinaphthantrachinolyl-1,5-diaminoanthrachinon (H. Wald-
mann) 127, 205.

