

***Journal für praktische
Chemie***

Tome 137/138

Volume 87

***Berlin* 1933**

JOURNAL
FÜR
PRAKTISCHE
CHEMIE

GEGRÜNDET

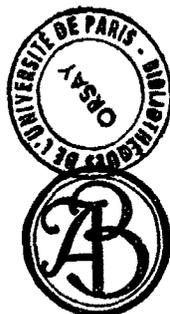
VON

OTTO LINNÉ ERDMANN

FORTGESETZT VON

HERMANN KOLBE UND E. VON MEYER

BAND 245



1 9 3 8

LEIPZIG / VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH

CPm 127

JOURNAL
FÜR
PRAKTISCHE
CHEMIE

NEUE FOLGE

HERAUSGEGEBEN VON
J. BREDT, A. DARAPSKY
K. ELBS, H. MEERWEIN, P. PFEIFFER,
B. RASSOW



GESCHÄFTSFÜHRENDER HERAUSGEBER

PROF. DR. B. RASSOW
LEIPZIG

BAND 137

MIT 5 FIGUREN IM TEXT



1 9 3 3

LEIPZIG / VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH

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

Printed in Germany

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig



Inhalt zu Band 137

(Neue Folge)

Heft 1—3

(25. April 1938)

	Seite
Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Akademie Åbo (Finnland).	
Helge Aspelund: Über die Einwirkung von Triphenylmethylperchlorat auf substituierte Barbitursäuren	1
Mitteilungen aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn.	
P. Pfeiffer und S. v. Müllenheim: Zur Theorie der Metallhydratationen, II	9
P. Pfeiffer und W. Praetorius: Ersatz von Brom durch Chlor in organischen Halogeniden, II	27
Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Technischen Hochschule zu Aachen.	
Alfons Schloemer: Über den räumlichen Bau phosphoreszierender Gemische	40
Mitteilungen aus dem Laboratorium für Technische Chemie der Pendschab Universität, Forman Christian College, Lahore (Indien).	
K. Ch. Gulati, S. R. Seth und K. Venkataraman: Antiseptica und Anthelmintica, I. 1-Alkyl-2-naphthole	47
Kushal Chand Gulati und Krishnasami Venkataraman: Der Farbstoff des Akazienholzes	53
Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Marburg.	
K. v. Auwers und H. Müller: I. Über Hydroxylamin-derivate des Benzal-acetophenons und des Dibenzoylmethans	57

Heft 4—5

(16. Mai 1938)

Mitteilungen aus dem Chemischen Institut der Universität Marburg.	
K. v. Auwers und H. Müller: II. Hydroxylamin-derivate des Benzal-acetons, Äthyliden-acetophenons und Benzoyl-acetons	81

	Seite
K. v. Auwers und H. Müller: III. Über Isoxazoline und Isoxazole	102
Mitteilung aus dem Laboratorium für Organische Chemie der Universität Cluj (Klausenburg).	
Eugen Macovski und Alexandru Silberg: Mechanismus der Ch. Mayerschen Triphenyl-piperidonsynthese	131
Mitteilungen aus dem Chemischen Institut der Universität Breslau.	
Ernst Koenigs und Gerhard Jung: Über das 4,4'-Dipyridyl-amin und seine Derivate	141
Ernst Koenigs und Gerhard Jung: Über 8-Nitropyridyl-pyridiniumchlorid	157

Heft 6—8

(2. Juni 1933)

Mitteilung aus dem Institut für Organisch-Chemische Technologie der Deutschen Technischen Hochschule in Prag (Vorstand: Prof. Dr. K. Brass).	
Karl Lauer: Konstitution und Reaktionsfähigkeit. VII. Mitteilung: Versuch zur Theorie der Substitution im Anthrachinon	161
Mitteilung aus den Laboratorien für Farb- und Faserstoffe des Technologischen Instituts und der Universität zu Leningrad.	
A. Porai-Koschitz: Zur Theorie der Färbeprozesse. Mit 1 Figur	179
Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Innsbruck.	
Josef Zehenter: Über Paraoxyxylylsulfon	216
Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn.	
P. Pfeiffer, R. Hilpert und P. Schneider: Trimethylbrasilonol und seine Derivate. 12. Mitteilung zur Brasilin- und Hämatoxylinfrage	227
Mitteilung aus dem Laboratorium für Organische und Pharmazeutische Chemie der Technischen Hochschule Stuttgart.	
Erwin Ott und Karl Krämer: Über die Acetonverbindungen der Glycerinsäure-ester	255

Heft 9—12

(29. Juni 1933)

Mitteilung aus dem Odessaer Chemisch-Technologischen Institut, Laboratorium für quantitative Analyse.	
T. G. Kowalew und W. W. Illarionow: Untersuchungen über die dielektrischen Konstanten von Naphtha- produkten	257

	Seite
Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Helsingfors (Finnland).	
Terje Enkvist: Über die Konstitution des Santenons und der Santensäure. Mit 3 Figuren	261
Mitteilung aus dem Technisch-chemischen Laboratorium der Penschab Universität, Forman Christian College, Lahore (Indien).	
Kushal Chand Gulati und Krishnasami Venkataraman: Nachtrag und Berichtigung zu der Arbeit „Über den Farbstoff des Akazienholzes“	294
Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Marburg.	
Hans Meerwein und Heinz Sönke: Untersuchungen über die Ring-Kettentautomerie bei partiell acylierten mehrwertigen Alkoholen, II	295
Mitteilung aus dem Organischen Laboratorium der Technischen Hochschule Berlin.	
Helmuth Scheibler, Johannes Jeschke und Willy Beiser: Über die Einwirkung von Benzopersäure auf Furfurol-diacetat	322
Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Heidelberg.	
R. Stollé: Über die Umsetzung von Diacyldihydrazidchloriden mit Stickstoffnatrium. (Nach Versuchen von O. Kramer, E. Schick und H. Erbe)	327
Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Breslau.	
K. H. Slotta und G. Szyszka: Über β -Phenyl-äthylamine. III. Mitteilung: Neue Darstellung von Mescaline. Mit 1 Figur	339
Mitteilungen aus der Chem. Abteilung des Deutschen Hygienischen Institutes Prag.	
Hanns John: Zur Kenntnis des Carvacrols, I. p-Aceto-carvacrol	351
Hanns John: Zur Kenntnis des Carvacrols, II. o-Aceto-carvacrol	365



Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Akademie Åbo (Finnland)

Über die Einwirkung von Triphenyl-methyl-perchlorat auf substituierte Barbitursäuren

Von Helge Aspelund

(Eingegangen am 14. Februar 1938)



Mehrere C-Homologe der Barbitursäure, die in 5-Stellung disubstituiert sind, haben bekanntlich wegen ihrer hypnotischen Wirkungen große Bedeutung in der Therapie bekommen. Durch die zahlreichen Untersuchungen über diese Stoffe hat man gefunden, daß die hypnotische Wirkung sehr von der Art der Substituenten abhängig ist. So hat man unter anderem konstatiert, daß gewisse ungesättigte Gruppen, die sonst eine Giftwirkung ausüben, hier dem Arzneimittel vorteilhafte Eigenschaften verleihen.¹⁾ Andererseits scheint es, als ob die Anzahl der Kohlenstoffatome in den Substituenten und auch das Molekulargewicht von großer Bedeutung seien.²⁾

Da man bislang noch keine Barbitursäurehomologen dargestellt hat, welche die Triphenylmethylgruppe enthalten, und da es von Interesse war, zu ermitteln, in welcher Richtung diese zwar große, aber chemisch stark ungesättigte und reaktionsfähige Gruppe wirken würde, versuchte ich Barbitursäurederivate herzustellen, in denen die Triphenylmethylgruppe ein von den Substituenten am 5-Kohlenstoffatom sei.

Als Ausgangsmaterial für diese Versuche dienten die 5-Äthyl- und 5-Benzyl-barbitursäure, deren trockne Natriumsalze mit Triphenyl-methylperchlorat in Chloroform oder Äther umgesetzt wurden. Die erwarteten Derivate konnten aber nicht isoliert werden, sondern der Triphenylmethylrest wurde als

¹⁾ I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Chem. Zentralbl. 1928, II, 1823; v. Braun u. Kühn, Ber. 60, 2551 (1927).

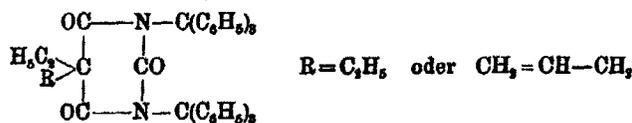
²⁾ Dox, Chem. Zentralbl. 1923, IV, 553.

Triphenylcarbinol und Triphenylmethan wiedergefunden. Die monosubstituierten Barbitursäuren wurden teilweise neben einer kleinen Menge der entsprechenden Dialursäure¹⁾ zurtickerhalten. Bei den Versuchen mit Benzylbarbitursäure wurde konstatiert, daß ein großer Teil der Säure in ein hochschmelzendes, triphenylmethylfreies Produkt übergegangen war. Die Entstehung dieser Substanz hängt allem Anschein nach mit der Bildung des Triphenylmethans zusammen. Bei der Benzylbarbitursäure konnte ich noch eine Substanz in ganz kleiner Menge isolieren, die zwar die Triphenylmethylgruppe enthielt, aber wegen ihrer Unlöslichkeit in Alkali nicht das erwartete Derivat sein kann.

Dox und Hjort²⁾ haben gezeigt, daß durch Einführung geeigneter Gruppen für an Stickstoff gebundenen Wasserstoff, z. B. im Veronal, Hypnotica erhalten werden, die eine stärkere Wirkung als das ursprüngliche Mittel besitzen. Deswegen habe ich in ähnlicher Arbeitsweise wie oben versucht, die Triphenylmethylgruppe in 1-Stellung bei Veronal und bei 5-Äthyl-5-allylbarbitursäure einzuführen. Tatsächlich vermochte ich am Stickstoff substituierte Barbitursäurederivate zu erhalten. Es zeigte sich aber, daß die Triphenylmethylgruppe nicht nur die 1-Stellung, sondern gleichzeitig auch die 3-Stellung besetzt. Diese tetrasubstituierten Derivate der Barbitursäure sind in Alkali und Wasser unlöslich und außerdem sehr leicht hydrolysierbar, wobei die am Stickstoff gebundenen Triphenylmethylgruppen als Carbinol abgespalten werden. Deswegen konnten ihre hypnotischen Eigenschaften nicht untersucht werden.

Auch Dox hat bei seinen Arbeiten über die trisubstituierten Barbitursäuren gefunden, daß gleichzeitig tetrasubstituierte Derivate entstehen.³⁾

Außer der 5,5-Diäthyl-1,3-ditriphenylmethyl-barbitursäure bzw. der 5-Äthyl-5-allyl-1,3-ditriphenylmethyl-barbitursäure



¹⁾ Aspelund, dies. Journ. [2] 136, 329 (1938).

²⁾ Chem. Zentralbl. 1928, I, 1438; 1931, I, 464.

³⁾ Dox u. Jones, Chem. Zentralbl. 1929, I, 1845.

erhielt ich bei der Umsetzung etwas Triphenylcarbinol und beinahe die Hälfte der dialkylierten Barbitursäure zurück.

Als ich das Triphenyl-methylperchlorat auf Veronalnatrium in Chloroform bei etwa 40° einwirken ließ, konnte unter den Reaktionsprodukten eine Komplexverbindung folgender Zusammensetzung erfaßt werden: 2 Veronal. NaClO₄.

Die Äthyl-allyl-barbitursäure wurde aus dem Natriumsalz der Äthylbarbitursäure sowohl durch Einwirkung von Allylbromid wie von Allylchlorid dargestellt. Es zeigte sich dabei, daß man mit dem Chlorid eine ebenso gute Ausbeute wie mit dem Bromid erhalten kann, wenn man die Umsetzung bei etwas höherer Temperatur vornimmt. Diese Feststellung ist von Interesse, da man gegenwärtig nach Breckpot¹⁾ das Allylchlorid in sehr einfacher Weise und in fast quantitativer Ausbeute aus Allylalkohol bekommen kann.

Auch die Diallyl-barbitursäure läßt sich in sehr guter Ausbeute aus dem Natriumsalz der Barbitursäure und Allylchlorid herstellen, wenn die Reaktion bei 70—80° durchgeführt wird.

Um befriedigende Ergebnisse bei den hier beschriebenen Umsetzungen mit dem Triphenyl-methylperchlorat zu erhalten ist es unerlässlich, daß die Natriumsalze sorgfältig getrocknet werden, daß ferner die Lösungsmittel gut gereinigt und absolut trocken sind und daß das Triphenyl-methylperchlorat, wie im Versuchsteil angegeben wird, von guter Qualität ist. Über die Darstellung der Salze wird im experimentellen Teil näher berichtet.

Die Einwirkung von Triphenyl-methylperchlorat auf 5-äthyl-5-allyl-barbitursaures Natrium

4,5 g Triphenyl-methylperchlorat und 2,9 g Natriumsalz der Äthyl-allyl-barbitursäure wurden in 100 ccm absolutem Äther aufgeschlämmt, 24 Stunden geschüttelt, und dann das Ungelöste (3,1 g) auf dem Filter gesammelt. Diesen Niederschlag teilte ich in drei gleiche Teile, die je mit Wasser, Alkohol und Tetrachlorkohlenstoff digeriert wurden. In allen drei Fällen blieben 0,5 g ungelöst. Der rohe, von Natriumperchlorat

¹⁾ Chem. Zentralbl. 1931, I, 1270.

mittels Wasser oder Alkohol befreite Rückstand schmolz bei 198—202° unter Dunkelfärbung. Dieselbe Substanz wurde aus der Tetrachlorkohlenstofflösung als ein helles, weiches Harz erhalten, das bei Zugabe von Äther krystallisierte; dabei wurden 0,4 g Substanz vom Schmp. 206—208° abgeschieden. Die Substanz kann durch kurzes Auskochen mit Alkohol, worin sie schwer löslich ist, gereinigt werden, der Schmelzpunkt steigt dann bis auf etwa 210°. Der Schmelzpunkt ist in hohem Maße von der Erhitzungsgeschwindigkeit abhängig; bei schnellem Erhitzen kann er bis auf 220° gesteigert werden. Wenn man die Verbindung längere Zeit mit Alkohol kocht, löst sie sich allmählich, kann aber nicht mehr in unverändertem Zustand zurückgewonnen werden.

0,1416 g Subst.: 5,3 ccm N (21°, 761 mm Wasser).

$C_{17}H_{10}O_2N_2$ Ber. N 4,12 Gef. N 4,22

Die Substanz ist leicht löslich in Eisessig, Aceton, Benzol, Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff, schwerer in Äther, sehr schwer in Alkohol und Ligroin, unlöslich in Wasser und Lauge.

Aus der ursprünglichen Ätherlösung krystallisierte bei allmählichem Eindunsten über 1 g der oben beschriebenen Substanz mit dem Schmp. 192—196° aus. Der Trockenrückstand wurde mit Benzol behandelt, wobei 1,2 g Äthyl-allyl-barbitursäure vom Schmp. 155—157° ungelöst zurückblieb. Aus dem Benzol konnte etwas von der oben analysierten Verbindung und Triphenylcarbinol isoliert werden.

Der Versuch wurde auch in Chloroform ausgeführt, wobei die ungelöste und abfiltrierte Substanz nur aus Natriumperchlorat bestand. Nach Abdunsten des Chloroforms wurde der Rückstand mit Benzol versetzt, wodurch die schwer lösliche Äthyl-allyl-barbitursäure abgeschieden wurde. Nach dem Wegtreiben des Benzols und Zufügen von Äther krystallisierte erst das oben beschriebene Produkt und dann Triphenylcarbinol aus.

Die Reinheit und Ausbeute der betreffenden Substanz war in diesem Fall schlechter und auch die Reinigung schwieriger, weil sie sich in Gegenwart von den Verunreinigungen leichter in Alkohol löst und sich daraus in unverändertem Zustand nicht mehr isolieren läßt.

Die Einwirkung von Triphenyl-methylperchlorat auf Veronalnatrium

5 g Triphenyl-methylperchlorat und 3 g Veronalnatrium wurden in 60 ccm reinem und trockenem Chloroform 1 Woche geschüttelt, wonach 2,7 g Substanz auf dem Filter gesammelt wurden. Diese extrahierte ich mit Äther, wobei 1,6 g ungelöst zurückblieben. Aus dem Äther wurde 1 g reines Veronal erhalten.

Die Chloroformlösung wurde auf ein geringes Volumen eingengt und mit Benzol versetzt, wobei nach 3 Stunden 0,25 g Veronal abfiltriert werden konnte, eine Menge, die etwa der Löslichkeit des Veronals in Chloroform entspricht. Am folgenden Tage konnte ich 0,45 g einer Substanz abfiltrieren, die roh bei 206—210° und nach Aufkochen mit Alkohol bei 220° schmolz. Doch ist der Schmelzpunkt auch in diesem Fall ziemlich abhängig von der Erhitzungsart.

0,0686 g Subst.: 0,2086 g CO₂, 0,0357 g H₂O. — 0,1252 g Subst.: 4,85 ccm N (28°, 760 mm Wasser).

C ₁₆ H ₁₀ O ₃ N ₂	Ber. C 82,60	H 6,08	N 4,19
	Gef. „ 82,96	„ 5,82	„ 4,34

Die Substanz ist leicht löslich in Essigester, Äther und Aceton, etwas schwerer in Eisessig und Benzol, sehr schwer löslich in Alkohol und Ligroin, unlöslich in Wasser und Lauge.

Durch Konzentrieren der Mutterlauge erhält man noch 1,7 g dieser Substanz, obwohl in unreinerer Form, Schmelzpunkt 150—160°. Durch vorsichtiges Reinigen konnte ich den Schmelzpunkt bis auf 200° erhöhen, doch ging dabei viel Substanz verloren. Bei weiterem Konzentrieren der Mutterlauge wurde neben einer kleinen Menge derselben Substanz in der Hauptsache Triphenylcarbinol isoliert.

Bei einem Versuch, der in Wärme ausgeführt wurde, verlief die Reaktion etwas anders. 14 g Triphenyl-methylperchlorat und 9,8 g Veronalnatrium wurden in Chloroform bis auf 45° erwärmt, wobei sich die Lösung sehr schnell entfärbte. Das Ungelöste (12,2 g) wurde filtriert, mit warmem Benzol extrahiert und dann mit einem Gemisch von Chloroform und Methylalkohol digeriert, bis die größte Menge in Lösung ging. Der Rückstand nach dem Abdunsten der Flüssigkeit wurde

aus sehr wenig absolutem Methylalkohol umkrystallisiert. Die schönen, derben Krystalle schmelzen bei 229°.

0,1756 g Subst.: 17,35 cem N (17°, 761 mm, 50 procent. Lauge). —
0,500 g Subst.: 0,127 g KClO_4 und Veronal (Mischprobe).

$\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_6\text{N}_4 \cdot \text{NaClO}_4$	Ber. N 11,42	Cl 7,22
	Gef. „ 11,60	„ 7,35

Einwirkung von Triphenyl-methylperchlorat auf 5-äthyl-barbitursaures Natrium

5 g Triphenyl-methylperchlorat und 2,5 g äthyl-barbitursaures Natrium wurden in 30 cem trocknem Chloroform aufgeschlämmt, einige Glasperlen zugesetzt und die Mischung während 2—3 Wochen geschüttelt. Der gelbe Niederschlag, 5,95 g, wurde abgesaugt, wonach das Lösungsmittel größtenteils verdampft wurde. Nach Zugabe von Benzol fiel eine geringe Menge unreine 5-Äthyl-dialursäure (0,05 g) aus (Mischprobe). Nach dem Eindunsten des Benzols blieben 1,5 g Substanz zurück, wovon 1 g in Benzol gelöst und mit konz. Schwefelsäure behandelt wurde. Nach Versetzen mit Eiswasser wurde aus der sauren Lösung 0,65 g Triphenylcarbinol und aus dem Benzol nach Einengen fast 0,3 g Triphenylmethan isoliert (Mischprobe). 0,5 g des Rückstandes wurde mit verdünntem Alkali aufgekocht. Beim Ansäuern fiel fast nichts aus.

1 g von dem gelben Niederschlag wurde mit Wasser gekocht, wonach 0,3 g Triphenylcarbinol abfiltriert werden konnte. Aus dem Filtrat wurde nach Konzentrieren 0,22 g Äthyl-barbitursäure erhalten (Mischprobe).

Bei wiederholten, in etwas verschiedener Weise aufgearbeiteten Versuchen konnte ich immer etwa dieselben Mengen von Triphenyl-methan und -carbinol nebst etwas wechselnden Mengen Äthyl-dialur- und Äthyl-barbitursäure isolieren.

Einwirkung von Triphenyl-methylperchlorat auf 5-benzyl-barbitursaures Natrium

2,22 g benzylbarbitursaures Natrium und 3,12 g Triphenyl-methylperchlorat wurden unter Zusatz von Glasperlen in Chloroform aufgeschlämmt und eine Woche geschüttelt. Der Niederschlag, 3,15 g, wurde abgesaugt und getrocknet. Nachdem das

Produkt mit etwas Wasser behandelt war, schmolz es bei 265° unter Zersetzung, und als dieses mit etwas Wasser oder Alkohol aufgeköcht wurde, stieg der Schmelzpunkt über 300°.

Durch eine quantitative Stickstoffbestimmung konnte festgestellt werden, daß hier kein Triphenylmethanderivat vorlag. Die Substanz schien amorph zu sein.

Aus dem Wasser, mit dem der Niederschlag digeriert worden war, konnte nach Ansäuern 0,4 g Benzylbarbitursäure zurückgewonnen werden.

Die Chloroformlösung wurde auf dem Wasserbade eingedampft und der Rückstand mit Benzol versetzt, wobei 0,06 g Niederschlag entstanden. Die Substanz schmolz trübe unter Gelbfärbung bei 183—184° und ergab erst gegen 200° eine durchsichtige, rotbraune Schmelze. Bei kurzem Kochen mit Alkohol löste sie sich nicht, bei längerem trat zwar Lösung ein, aber beim Erkalten schied sich nichts aus. Die Substanz war auch nicht in Alkali löslich und erinnert somit an die unter entsprechenden Bedingungen aus Veronal und Äthyl-allyl-barbitursäure entstandenen Produkte. Konzentrierte Schwefelsäure erzeugt Gelbfärbung, was darauf hindeutet, daß die Substanz den Triphenylmethylrest enthält.

Die Benzollösung wurde wie bei der Äthylbarbitursäure mit konzentrierter Schwefelsäure behandelt, wobei fast 0,9 g Triphenylcarbinol und 0,6 g Triphenylmethan isoliert werden konnten.

Bei einigen anderen Versuchen wurde in der Hauptsache dasselbe Resultat erhalten. Doch konnte in einigen Fällen auch 5-Benzyl-dialursäure isoliert werden, was vielleicht auf eine Oxydation durch das Perchlorat zurückgeführt werden kann.

5-Äthyl-5-allyl-barbitursäure

Das äthylbarbitursäure Natrium wurde in der 4fachen Menge Wasser aufgeschlämmt, mit Allylbromid oder Allylchlorid in 20% Überschuß versetzt, bis auf 35°, bzw. 40° in der Druckflasche während 2 Tagen einigemal erwärmt und dabei ab und zu geschüttelt. Danach wurde der Niederschlag abgenutscht und mit Wasser gewaschen. Ausbeute 85% der Theorie.

5,5-Diallyl-barbitursäure

Die Verbindung wurde in ungefähr ähnlicher Weise aus rohem barbitursaurem Natrium dargestellt, aber in etwas verdünnterer Lösung und in Gegenwart von Natriumacetat. Mit Allylchlorid wurde bis auf 70—80°, mit Allylbromid wieder bis auf 40—45° erhitzt. Ausbeute 65% auf den ursprünglichen Malonester berechnet.

Darstellung der Natriumsalze
der Mono- und Dialkylbarbitursäuren

Die Monoalkylbarbitursäure wurde in 10—20 Teilen absoluten Alkohols gelöst, in der Wärme mit der berechneten Menge Natrium, das in wenig absolutem Alkohol gelöst worden war, unter Umschütteln versetzt, aufgekocht und heiß filtriert. Das Natriumsalz wurde zuerst auf Ton, dann bei 100° getrocknet.

Die Salze der Dialkylbarbitursäuren wurden ebenso dargestellt. Wegen der größeren Löslichkeit der Salze wendete ich nur dreimal so viel Alkohol wie Säure an und filtrierte erst nach längerem Stehen ab.

Darstellung von Triphenyl-methylperchlorat

Die Verbindung wurde im wesentlichen nach Lifschitz und Girbes¹⁾ dargestellt. 12 g Triphenylcarbinol wurden in 100 ccm Essigsäureanhydrid gelöst, wonach zu der warmen Lösung ein Gemisch von 5 ccm Perchlorsäure (70%) und 25 ccm Essigsäureanhydrid unter Umschütteln zugefügt wurde. Der Niederschlag wurde fast sogleich abfiltriert, mit wenig absolutem Äther schnell gewaschen und im Vakuum über Kali und Calciumchlorid getrocknet. Ausbeute 11,8 g. Das beim Abkühlen aus der Mutterlauge auskristallisierte Salz war für die Synthese weniger geeignet.

Bei der Untersuchung über die Umsetzung der dialkylierten Barbitursäure wurde ich von Herrn Apotheker Carl Sundström eifrig unterstützt; ich spreche ihm für seine bewährte Hilfe auch hier meinen besten Dank aus.

¹⁾ Ber. 61, 1463 (1928).

Mittteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn

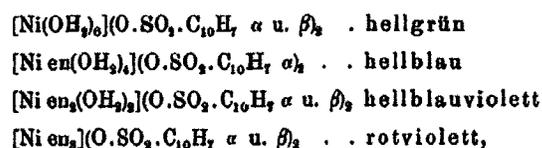
Zur Theorie der Metallhydratationen, II

Von P. Pfeiffer und S. v. Müllenheim

(Eingegangen am 17. Februar 1933)

Pfeiffer, Fleitmann und Inoue¹⁾ haben vor wenigen Jahren gezeigt, daß durch die Untersuchung der Hydrate, Ammoniakate und Äthylendiaminverbindungen der Salze zweiwertiger Metalle mit aromatischen Sulfonsäuren unsere Kenntnisse und Anschauungen über die Metallhydratationen zweiwertiger Metalle ganz wesentlich vertieft werden. Die Unregelmäßigkeiten, welche die Komplexverbindungen der Salze zweiwertiger Metalle mit anorganischen Säuren in ihren Formeln zeigen, verschwinden bei den Sulfonaten ganz und gar; wir erhalten bei ihnen derart glatte Übergangsreihen zwischen Hydraten und Metalliaten, daß an der Existenz von Metallhydratationen zweiwertiger Metalle in den kristallisierten Salzhydraten und damit auch in den wäßrigen Lösungen der Salze nicht zu zweifeln ist. Bisher kannten wir volle Übergangsreihen nur bei den Hydraten und Ammoniakaten der Salze des dreiwertigen Chroms.

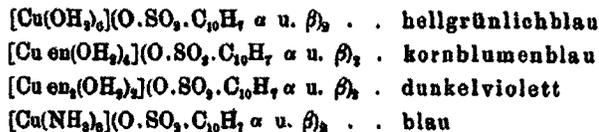
Beim Nickel existiert z. B. die lückenlose Übergangsreihe:



aus der man unbedingt auf die Existenz von Hexaquonickelionen $[\text{Ni}(\text{OH}_2)_6]^{++}$ in den festen und gelösten grünen Nickel-salzhydraten schließen muß.

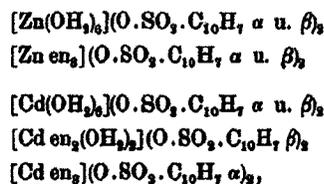
¹⁾ Ztschr. anorg. u. allgem. Chem. 192, 346 (1930).

Auch beim Kupfer, dem Nachbarlement des Nickels, kennen wir eine schöne Übergangsreihe, die sich ganz der des Nickels anschließt:



Sie ist deshalb besonders bemerkenswert, weil in allen 8 Salzen Kupfer, entsprechend dem Nickel, die konstante Koordinationszahl 6 hat, während ja sonst Kupfer in vielen Salzen koordinativ vierwertig auftritt. Die Existenz der Hexaquo-kupferionen, zum mindesten in den wasserhaltigen, kristallisierten Kupfer-naphthalinsulfonaten, legt den Gedanken nahe, daß die hydratisierten Kupferionen in wäßriger Lösung ganz allgemein der Formel $[\text{Cu}(\text{OH})_6]^{++}$ und nicht, wie man meistens annimmt, der Formel $[\text{Cu}(\text{OH})_4]^{++}$ entsprechen; es ist ja höchst unwahrscheinlich, daß unsere Hexaquo-kupfersalze, deren wäßrige Lösungen sich in nichts von denen gewöhnlicher Kupfersalze unterscheiden, beim Lösen in Wasser Wassermoleküle verlieren.

Daß sich Zink und Cadmium, abgesehen davon, daß die Übergangsreihen nicht so vollständig sind, ganz den Metallen Nickel und Kupfer an die Seite stellen, zeigt die folgende Übersicht:



aus der wir auf die Existenz der Hydrationen



schließen müssen.

Bei den Benzolsulfonaten der zweiwertigen Metalle Nickel, Kupfer, Zink und Cadmium treffen wir auf die gleichen Erscheinungen wie bei den Naphthalinsulfonaten, nur daß bei ihnen hie und da überschüssige H_2O -Moleküle vorkommen, die wohl kristallstrukturchemisch zu erklären sind.

Wir hoffen nun dadurch weiteres experimentelles Material für die Frage nach der Natur der Metallionen in wäßriger Lösung beibringen zu können, daß wir die Untersuchung auf die Salze aromatischer Carbonsäuren ausdehnten, von denen wir α - und β -Naphthoesäure, Benzoesäure und Anissäure auswählten. Das Ergebnis der Arbeit entsprach aber nicht ganz unseren Erwartungen; es gelang uns in keinem einzigen Fall Salzhydrate vom Typus der Hexaquaosalze zu erhalten. Die aus den wäßrigen Lösungen auskristallisierten Salze waren entweder ganz wasserfrei oder zeigten einen viel zu geringen Wassergehalt. Dafür konnten wir wenigstens eine größere Zahl äthylendiaminhaltiger Salze darstellen, die sämtlich dem Sechsertypus angehören; sie enthalten aber vielfach „überschüssige“ Wassermoleküle. Alles in allem sind die Salze aromatischer Carbonsäuren weit weniger für koordinations-theoretische Untersuchungen geeignet als die Naphthalinsulfonate.

Eine Übersicht über die von uns dargestellten Metallsalzhydrate, von denen einige schon bekannt waren, ergibt das folgende Bild:

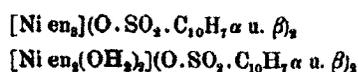
Nickelsalze	Kupfersalze
$\text{Ni}(\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)_2, 3\text{H}_2\text{O}$	$\text{Cu}(\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)_2, 3\text{H}_2\text{O}$
$\text{Ni}(\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OCH}_3)_2, 3\text{H}_2\text{O}$	$\text{Cu}(\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OCH}_3)_2, 3\text{H}_2\text{O}$
$\text{Ni}(\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_7 \alpha)_2, 4\text{H}_2\text{O}$	$\text{Cu}(\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_7 \alpha)_2, 1\text{H}_2\text{O}$
$\text{Ni}(\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_7 \beta)_2, 4\text{H}_2\text{O}$	$\text{Cu}(\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_7 \beta)_2$
Zinksalze	Cadmiumsalze
$\text{Zn}(\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)_2$	$\text{Cd}(\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)_2, 2\text{H}_2\text{O}$
$\text{Zn}(\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OCH}_3)_2, 3\text{H}_2\text{O}$	$\text{Cd}(\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OCH}_3)_2, 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$
$\text{Zn}(\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_7 \alpha)_2, 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{Cd}(\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_7 \alpha)_2, 3\text{H}_2\text{O}$
$\text{Zn}(\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_7 \beta)_2$	$\text{Cd}(\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_7 \beta)_2$

Wir entnehmen ihm, daß das Benzoat des Zinks und die β -Naphthoate des Kupfers, Zinks und Cadmiums aus wäßriger Lösung wasserfrei krystallisieren und daß recht häufig Trihydrate auftreten. Im übrigen bieten die Salze koordinations-theoretisch kein weiteres Interesse. Die Säurereste der aromatischen Carbonsäuren besitzen offenbar eine spezifische Affinität zu den Schwermetallen, wodurch die Ausbildung von Hexaquaometallionen in den krystallisierten Salzen verhindert wird.

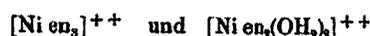
Äthylendiaminmoleküle vermögen aber diese spezifische Affinität zu überwinden. So konnten wir in der Nickelreihe die Triäthylendiaminnickelsalze $[\text{Ni en}_3]\text{X}_2$ und auch die wasserhaltigen Salze $[\text{Ni en}_2(\text{OH}_2)_2]\text{X}_2$ darstellen. Wie aus der nachstehenden Zusammenstellung hervorgeht:

$[\text{Ni en}_3](\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)_2, 2\text{H}_2\text{O}$	rote Krystalle
$[\text{Ni en}_3](\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OCH}_3)_2, 2\text{H}_2\text{O}$	rote Krystalle
$[\text{Ni en}_3](\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_7 \alpha)_2, 2\text{H}_2\text{O}$	rosafarbene Krystalle
$[\text{Ni en}_3](\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_7 \beta)_2, 2\text{H}_2\text{O}$	rote, prism. Krystalle
$[\text{Ni en}_2(\text{OH}_2)_2](\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)_2$	blauviolette Tafeln
$[\text{Ni en}_2(\text{OH}_2)_2](\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OCH}_3)_2, 2\text{H}_2\text{O}$	violettblaue Nadeln
$[\text{Ni en}_2(\text{OH}_2)_2](\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_7 \alpha)_2$	blauviolette Nadeln
$[\text{Ni en}_2(\text{OH}_2)_2](\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_7 \beta)_2$	hellviolette Nadeln

enthalten sämtliche Triäthylendiaminnickelsalze zwei überschüssige Wassermoleküle; das gleiche gilt für das Diaquodiäthylendiaminnickelanisat. Da die Salze im übrigen aber in ihren Eigenschaften völlig den normal zusammengesetzten Naphthalinsulfonaten:



entsprechen, so ergeben sich ohne weiteres die angegebenen Konstitutionsformeln. Wir müssen also annehmen, daß unsere Salze in Lösung die Ionen:

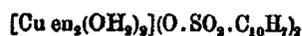


geben.

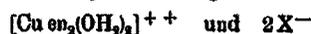
Beim Kupfer gelang die Darstellung von Triäthylendiaminsalzen $[\text{Cu en}_3]\text{X}_2$ nicht, dagegen konnten ohne Schwierigkeit die Diaquodiäthylendiaminsalze:

$[\text{Cu en}_2(\text{OH}_2)_2](\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)_2, 2\text{H}_2\text{O}$	violettblaue Nadeln
$[\text{Cu en}_2(\text{OH}_2)_2](\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OCH}_3)_2$	violettblaue Nadeln
$[\text{Cu en}_2(\text{OH}_2)_2](\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_7 \alpha)_2$	violettblaue Blättchen
$[\text{Cu en}_2(\text{OH}_2)_2](\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_7 \beta)_2, 1 \text{ u. } 3\text{H}_2\text{O}$	violettblaue Nadeln

isoliert werden, die ganz den Diaquodiäthylendiaminnickelsalzen an die Seite zu stellen sind, und vor allem auch den dunkelvioletten α - und β -Naphthalinsulfonaten:

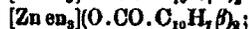
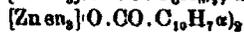
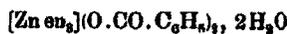


Sie werden also in wäßriger Lösung in die Ionen

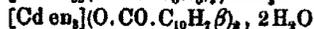


zerfallen.

Vom Zink leiten sich, im Gegensatz zum Verhalten des Kupfers, nur Triäthylendiaminsalze ab:



beim Cadmium konnte auch ein Diaquosalz isoliert werden:



Auch für diese Zink- und Cadmiumsalztypen gibt es bei den α - und β -Naphthalinsulfonaten charakteristische Beispiele (vgl. weiter oben), nur daß bei den letzteren die Zusammensetzung eine normale ist, überschüssige Wassermoleküle also fehlen. Die Bindung und Lage solcher Wassermoleküle werden wir wohl nur durch eine krystalstrukturchemische Analyse der einzelnen Salze feststellen können.

Versuchstell

a) Nickelsalze

1. Nickel- α -naphthoat, $\text{Ni}(\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_7\alpha)_2, 4\text{H}_2\text{O}$

Man erwärmt eine wäßrige Aufschlämmung von frisch dargestelltem Nickelcarbonat mit so viel α -Naphthoesäure, daß Carbonat im Überschuß zurückbleibt, filtriert, engt das hellgrüne Filtrat zur Krystallisation ein und läßt erkalten. Abscheidung durchsichtiger, hellgrüner Krystalle von prismatischem Habitus; Trocknen an der Luft.

0,3202 g Subst. verloren bei 130° 0,0498 g H₂O. — 23,850 mg Subst. verloren bei 110° 3,846 mg H₂O.

Tetrahydrat: Ber. H₂O 15,23 Gef. H₂O 15,55 15,29

0,1034 g wasserfreies Salz: 0,0153 g Ni.

Wasserfreies Salz: Ber. Ni 14,64 Gef. Ni 14,80

0,2046 g wasserfreie Subst. nahmen beim Überleiten von trockenem Ammoniak bei gewöhl. Temp. 0,0544 g NH₃ auf; die Substanz färbte sich violettblau.

Hexammoniakat:

Ber. NH₃-Aufnahme 25,44 Gef. NH₃-Aufnahme 26,59

2. Diaquo-diäthylendiamin-nickel- α -naphthoat,

Man löst das Nickelsalz der α -Naphthoesäure in etwas weniger als der berechneten Menge einer 10 prozent. wäßrigen Lösung von Äthylendiamin, filtriert und dampft die blauviolette Flüssigkeit zur Krystallisation ein. Blauviolette Nadeln, die sich aus Wasser umkrystallisieren lassen. Trocknen auf Ton an der Luft. Das entwässerte Salz ist taubenblau gefärbt.

0,1084, 0,0960 g Subst.: 0,0108, 0,0102 g Ni. — 0,1376 g Subst. verloren bei 105° 0,0108 g H₂O. — 20,766 mg Subst. verloren bei 100° 1,380 mg H₂O.

Lufttrockenes Salz: Ber. Ni 10,53 H₂O 6,46
Gef. „ 10,44, 10,62 „ 6,44, 6,40

4,443 mg wasserfreie Subst.: 0,397 ccm N (18°, 755 mm).

Wasserfreies Salz: Ber. N 10,74 Gef. N 10,62

3. Triäthylendiamin-nickel- α -naphthoat,

Man löst das Nickelsalz der α -Naphthoesäure in so viel 10 prozent. wäßrigem Äthylendiamin, daß auf 1 Mol. Nickelsalz 3,2 Mol. Äthylendiamin kommen. Es bildet sich eine rosa-rote Flüssigkeit, die man filtriert und stark einengt. Ausscheidung rosafarbener Krystalle, die man aus Wasser umkrystallisiert und auf Ton neben Chlorcalcium trocknet. Die hellilafarbene Lösung des Salzes gibt mit Kalilauge bei gewöhnlicher Temperatur keine Fällung; erst beim Kochen bildet sich ein grüner Niederschlag von Nickelhydroxyd. Das entwässerte Salz hat die gleiche Farbe wie das wasserhaltige Salz.

0,1343 g Subst.: 0,0127 g Ni. — 34,413 mg Subst. verloren bei 100° 1,982 mg H₂O.

Wasserhaltiges Salz: Ber. Ni 9,53 H₂O 5,34
Gef. „ 9,46 „ 5,73

6,420 mg wasserfreies Salz: 0,799 ccm N (16°, 755 mm).

Wasserfreies Salz: Ber. N 14,78 Gef. 14,60

4. Nickel- β -naphthoat, Ni(O.CO.C₁₀H₇ β)₂ · 4H₂O

Man setzt Ammonium- β -naphthoat mit Nickelsulfat in heißer, wäßriger Lösung um, filtriert die trübe Flüssigkeit und

läßt das Filtrat einige Tage stehen. Auf dem Boden des Gefäßes setzen sich dann krystallinische, knollige Aggregate ab, die aus einzelnen Prismen bestehen und eine blaßgrüne Farbe besitzen. Beim Entwässern wird das Salz grüngelb.

3,404 mg Subst.: 1,186 mg NiSO₄. — 15,691 mg Subst. verloren bei 145° (13 mm Druck) 2,849 mg H₂O.

Tetrahydrat: Ber. Ni 12,42 H₂O 15,23
Gef. „ 12,66 „ 14,98

0,1002 g wasserfreie Subst.: 0,0149 g Ni.

Wasserfreies Salz: Ber. Ni 14,64 Gef. Ni 14,87

0,0946 g Subst. nahmen beim Überleiten von trockenem Ammoniak bei gewöhnl. Temp. 0,0228 g NH₃ auf, wobei sich die Farbe von gelbgrün nach hellviolett änderte.

Hexaammoniakat: Ber. NH₃-Zunahme 25,45 Gef. NH₃-Zunahme 24,10

5. Diaquo-diäthylendiamin-nickel-β-naphthoat,



Das Nickelsalz der β-Naphthoesäure wird auf dem Wasserbad mit 10 Prozent wäßrigem Äthylendiamin erwärmt (molekulares Verhältnis der Komponenten 1:2). Es entsteht eine blauviolette Lösung, die abfiltriert und zur Krystallisation eingedampft wird. Hellviolette Nadeln, deren Farbton sich beim Entwässern vertieft. Die wäßrige Lösung des Salzes gibt mit Kalilauge bei gewöhnlicher Temperatur keinen Niederschlag; erst beim Kochen bildet sich Nickelhydroxyd.

0,1223 g lufttr. Subst.: 0,0180 g Ni. — 0,2231 g lufttr. Subst. gaben bei 75° einen Gewichtsverlust von 0,0183 g.

Lufttrockenes Salz: Ber. Ni 10,53 H₂O 6,47
Gef. „ 10,63 „ 5,83

3,335 mg wasserfreie Subst.: 0,299 ccm N (17°, 772 mm).

Wasserfreies Salz: Ber. N 10,76 Gef. N 10,72

6. Triäthylendiamin-nickel-β-naphthoat,



Man versetzt Nickel-β-naphthoat mit so viel 10 Prozent wäßrigem Äthylendiamin, daß auf 1 Mol. Salz 3 1/2 Mol. Äthylendiamin kommen. Beim Erwärmen löst sich das Nickelsalz mit roter Farbe auf; die Lösung wird filtriert und sehr stark ein-

geengt. Abscheidung von roten Krystallen von prismatischem Habitus, die sich in Wasser außerordentlich leicht lösen; sie werden abgepreßt, mit ganz wenig Wasser angefeuchtet und auf Ton an der Luft getrocknet. Die wäßrige Lösung gibt bei gewöhnlicher Temperatur mit Kalilauge keine Fällung; beim Kochen Bildung von Nickelhydroxyd.

0,1050 g Subst.: 0,0100 g Ni. — 0,1160 g Subst.: 13,5 ccm N (23°, 760 mm). — 0,4866 g Subst. gaben über P_2O_5 0,0800 g H_2O ab.

Ber. Ni	9,51	N	13,62	H_2O	5,84
Gef. „	9,50	„	13,42	„	6,16

7. Nickelbenzoat¹⁾, $Ni(O.CO.C_6H_5)_2, 3H_2O$

Man versetzt eine heiße, wäßrige Lösung von Natriumbenzoat mit einer heißen Nickelsulfatlösung (geringer Überschuß an Nickelsulfat) und läßt erkalten. Auf dem Boden des Gefäßes scheiden sich dann allmählich hellgrüne Krystallkrusten ab, deren Farbe beim Entwässern gelbgrün wird.

4,910 mg Subst.: 8,680 mg CO_2 , 1,99 mg H_2O .

Trihydrat:	Ber. C	47,38	H	4,55
Gef. „	„	48,21	„	4,53

Nach diesen Analysendaten war das analysierte Salz schon ein wenig verwittert.

8. Diaquo-diäthylendiamin-nickelbenzoat,



Man gibt zu einer 10 prozent. wäßrigen Äthylendiaminlösung so viel Nickelbenzoat, daß auf 1 Mol. Salz nicht ganz 2 Mol. Äthylendiamin kommen, erwärmt, filtriert und engt die tiefblaue Lösung auf dem Wasserbad zur Krystallisation ein. Aus der konz. wäßrigen Lösung scheiden sich große, blauviolette, dicke Tafeln ab, die auf Ton an der Luft getrocknet werden.

0,1474 g Subst.: 0,0190 g Ni. — 4,894 mg Subst.: 8,530 mg CO_2 , 2,81 mg H_2O . — 3,252 mg Subst.: 0,8567 ccm N (17°, 746 mm). — 0,1859 g Subst. gaben bei 80° im Vakuum 0,0149 g H_2O ab. — 0,1703 g Subst. gaben im Vakuum bei gewöhnl. Temp. neben P_2O_5 0,0132 g H_2O ab.

Lufttrockenes Salz:

Ber. Ni	12,85	N	12,27	C	47,29	H	6,62	H_2O	7,88
Gef. „	12,89	„	12,67	„	47,54	„	6,43	„	8,01 7,75

¹⁾ Fr. Ephraim [Ber. 51, 651 (1918)] beschreibt ein Hexahydrat.

9. Triäthylendiamin-nickelbenzoat,



Man erwärmt benzoesaures Nickel mit einer 10 prozent wäßrigen Äthylendiaminlösung (molekulares Verhältnis von Salz zu Äthylendiamin 1:3 $\frac{1}{4}$), filtriert und engt das rote Filtrat auf dem Wasserbad weitgehend ein. Aus der konz. Lösung scheiden sich rote Krystalle von tafeligem bis prismatischem Habitus aus, die auf Ton neben Chlorcalcium getrocknet werden. Sie sind in Wasser außerordentlich leicht löslich. Mit Kalilauge gibt die wäßrige Lösung bei gewöhnlicher Temperatur keine Fällung, erst beim Kochen bildet sich ein Niederschlag von Nickelhydroxyd. Beim Erhitzen wird neben Wasser Äthylendiamin abgegeben, so daß eine Wasserbestimmung durch Erwärmen nicht möglich ist.

0,2084 g Subst.: 0,0240 g Ni. — 4,911 mg Subst.: 0,7036 ccm N (16°, 746 mm). — 0,8795 g Subst. verloren bei gewöhnl. Temp. im Vakuum neben P₂O₅ 0,0261 g H₂O.

Ber. Ni 11,85	N 16,27	H ₂ O 7,08
Gef. „ 11,52	„ 16,61	„ 6,88

10. Nickelanisat¹⁾, Ni(O. CO. C₆H₄. OCH₃)₂, 3H₂O

Man erhält dieses Salz durch doppelten Umsatz von Ammoniumanisat mit Nickelsulfat in heißer, wäßriger Lösung. Hellgrüne, prismatische Krystalle.

0,1562 g Subst.: 0,0217 g Ni.

Trihydrat: Ber. Ni 14,15 Gef. 13,90

11. Diaquo-diäthylendiamin-nickelanisat,



Man versetzt Nickelanisat mit etwas weniger als der berechneten Menge einer 10 prozent. wäßrigen Äthylendiaminlösung und erwärmt auf dem Wasserbad. Es entsteht eine dunkelblaue Lösung, die man filtriert und zur Krystallisation einengt. Aus der höchstkonzentrierten Lösung scheiden sich blaue Nadeln ab, die spielend leicht löslich in Wasser sind. Sie werden auf Ton an der Luft getrocknet. Beim Erhitzen auf 80° wird das Salz heller blau.

¹⁾ G. Borrella, Gazz. chim. ital. 15, 304 (1885).

0,1986 g Subst.: 0,0209 g Ni. — 0,1119 g Subst.: 9,75 ccm N (19°, 752 mm). — 4,048 mg Subst.: 0,845 ccm N (18°, 755 mm). — 0,1226 g Subst. verloren bei 80° bis zur Gewichtskonstanz 0,0154 g H₂O.

Ber. Ni	10,61	N	10,19	H ₂ O	13,03
Gef. „	10,52	„	10,08, 9,93	„	12,56

12. Triäthylendiamin-nickelanisat,



Man versetzt eine 10 prozent. wäßrige Äthylendiaminlösung mit so viel Nickelanisat, daß auf 1 Mol. Nickelsalz $3\frac{1}{4}$ Mol. Äthylendiamin kommen und erwärmt auf dem Wasserbad. Es bildet sich eine rosarote Lösung, die filtriert und auf dem Wasserbad eingedampft wird. Aus der höchstkonzentrierten Lösung scheiden sich rote Krystalle aus, die abgesaugt und auf Ton getrocknet werden. Sie sind in Wasser spielend löslich. Die wäßrige Lösung gibt erst beim Erwärmen mit Kalilauge einen Niederschlag von Nickelhydroxyd.

0,1980 g Subst.: 0,0196 g Ni. — 3,469 mg Subst.: 0,439 ccm N (15°, 746 mm).

Ber. Ni	10,17	N	14,57	Gef. Ni	9,90	N	14,73
---------	-------	---	-------	---------	------	---	-------

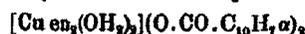
b) Kupfersalze

1. Kupfer- α -naphthoat, $\text{Cu}(\text{O.CO.C}_{10}\text{H}_7\alpha)_2, \text{H}_2\text{O}$

Zu einer sehr verdünnten, wäßrigen Lösung von Ammonium- α -naphthoat, die auf 1000 ccm Wasser 1 g Salz enthält, läßt man bei Siedehitze unter fortwährendem Rühren eine verdünnte, wäßrige, siedende Lösung von Kupferacetat (geringer Überschuß an Kupfersalz) langsam hinzuffießen. Es entsteht sofort ein flockiger, hellgrüner Niederschlag, der beim Erkalten und Umrühren eine intensiv grasgrüne Farbe annimmt, körnig wird und sich gut absetzt. Man trocknet das Salz auf Ton. Grasgrünes, krystallinisches Pulver, das auch in siedendem Wasser fast unlöslich ist. In Pyridin löst es sich mit blauer Farbe; beim Verdunsten der Pyridinlösung hinterbleibt ein grüner, in Wasser unlöslicher Rückstand.

0,1678 g Subst.: 0,0254 g Cu. — 4,300 mg Subst.: 9,715 mg CO₂, 1,50 mg H₂O. — 0,2080 mg Subst. verloren bei 130° 0,0086 g H₂O.

Ber. Cu	15,02	C	62,32	H	3,91	H ₂ O	4,25
Gef. „	15,13	„	61,62	„	3,90	„	4,18

2. Diaquo-diäthylendiamin-kupfer- α -naphthoat,

Man gibt zu 10 Prozent wäßrigem Äthylendiamin so viel Kupfer- α -naphthoat, daß auf 1 Mol. Kupfersalz $2\frac{1}{4}$ Mol. Äthylendiamin kommen, und erwärmt bis das Kupfersalz sich zu einer tiefblauen Flüssigkeit aufgelöst hat. Dann dampft man auf dem Wasserbad zur Krystallisation ein. Aus der konz. Lösung scheiden sich tiefviolettblaue Blättchen ab, die aus ganz wenig heißem Wasser umkrystallisiert werden. Violette, glänzende, in Wasser spielend leicht lösliche Blättchen, die auf Ton an der Luft getrocknet werden.

4,500 mg lufttr. Subst.: 0,391 ccm N (20°, 762 mm). — 18,894 mg lufttr. Subst. verloren bei 100° (13 mm Druck) 1,159 mg H₂O.

Diaquosalz: Ber. N 9,98 H₂O 8,41
Gef. „ 10,15 „ 8,18

8,444 mg wasserfreies Salz: 0,757 ccm N (22°, 758 mm).

Wasserfreies Salz: Ber. N 10,65 Gef. N 10,36

3. Kupfer- β -naphthoat, $\text{Cu}(\text{O.CO.C}_{10}\text{H}_7\beta)_2$

Man gibt zu einer Lösung von 0,85 g Ammonium- β -naphthoat in 250 ccm Wasser 100 ccm 96 Prozent Alkohol, erhitzt zum Sieden und läßt eine siedende Lösung von 0,44 g Kupfersulfat in 20 ccm Wasser hinzufießen. Es scheidet sich dann sofort das Kupfersalz der β -Naphthalincarbonensäure als blaugrüner, krystallinischer Niederschlag ab, der auf Ton an der Luft getrocknet wird.

Die Substanz ist fast wasserfrei; sie gibt beim Erhitzen in siedendem Toluol nur etwa 1,3% H₂O ab.

0,1185 g wasserfreie Subst.: 0,0240 g CuO.

Ber. Cu 15,68 Gef. Cu 16,18

4. Diaquo-diäthylendiamin-kupfer- β -naphthoat,

Man löst 2 g Kupfer- β -naphthoat auf dem Wasserbad in der berechneten Menge 10 Prozent wäßrigem Äthylendiamin, filtriert die dunkelblauviolette Flüssigkeit und dampft das Filtrat zur Krystallisation ein. Aus der mäßig konz. Lösung scheiden sich beim Erkalten violettblaue Nadeln ab, die sich

aus Wasser gut umkrystallisieren lassen. Man trocknet das Salz auf Ton an der Luft; es enthält je nach der Darstellung 1 oder 3 „überschüssige“ Moleküle H_2O . Ein Triäthylendiaminkupfersalz ließ sich nicht erhalten. Die violette, wäßrige Lösung des Diäthylendiaminsalzes gibt mit Schwefelwasserstoff sofort einen schwarzen Niederschlag von Schwefelkupfer. Auf Zusatz von Kalilauge wird die wäßrige Lösung blau, ohne daß eine Fällung erfolgt; auch beim Kochen bildet sich kein Kupferoxyd.

3,781 mg Subst.: 0,312 ccm N (16° , 750 mm). — 0,1262 g Subst. verloren beim Erhitzen auf 85° 0,0111 g H_2O .

Monohydrat: Ber. N 9,67 H_2O 9,32
Gef. „ 9,62 „ 8,80

0,1514 g Subst.: 0,0154 g Cu. — 0,0626 g Subst. verloren bei 80° 0,0092 g H_2O .

Trihydrat: Ber. Cu 10,83 H_2O 14,62
Gef. „ 10,17 „ 14,70

3,178 mg wasserfreie Subst.: 0,290 ccm N (18° , 772 mm).

Entwässertes Salz: Ber. N 10,66 Gef. N 10,87

5. Kupferbenzoat¹⁾, $Cu(O.CO.C_6H_5)_2, 3H_2O$

Man fügt zu einer heißen Lösung von 5 g Natriumbenzoat in 1500 ccm Wasser eine heiße, wäßrige Kupfersulfatlösung (geringer Überschuß an Kupfersalz). Es bildet sich sofort ein Niederschlag von basischem Kupfersalz, der abfiltriert wird. Das Filtrat gibt beim Erkalten große, hellblaue Krystallblättchen des gesuchten Salzes. Beim Entwässern ändert sich die Farbe des Salzes von hellblau nach grünstichig-blau.

4,978 mg Subst.: 3,485 g CO_2 , 2,11 mg H_2O .

Ber. C 46,72 H 4,48 Gef. C 46,49 H 4,74

6. Diaquo-diäthylendiamin-kupferbenzoat,

$[Cu en_2(OH)_2](O.CO.C_6H_5)_2, 2H_2O$

Man löst Kupferbenzoat in der Wärme in so viel 10prozent. wäßrigem Äthylendiamin, daß auf 1 Mol. Salz $2\frac{1}{2}$ Mol. Äthylen-

¹⁾ In der Literatur ist ein Dihydrat beschrieben; Sestini, Bull. Soc. chim. (2) 13, 491 (1870); Pickering, Journ. chem. Soc., London 101, 184 (1912).

diamin kommen, filtriert die dunkelblaue Flüssigkeit und dampft auf dem Wasserbad zur Krystallisation ein. Aus der erkalteten Lösung scheiden sich allmählich lange, dunkelviolettblaue Nadeln aus, die abgesaugt, auf Ton vorgetrocknet und dann zwischen Filtrierpapier abgepreßt werden. Das Salz läßt sich aus Wasser sehr gut umkrystallisieren. Die Krystalle enthalten insgesamt 4 Mol. Wasser, von denen zwei neben Chlorcalcium bei Zimmertemperatur leicht abgegeben werden.

0,3042 g Subst.: 0,0257 g Cu. — 0,1519 g Subst. verloren bei 100°
0,0231 g H₂O. — 0,1978 g Subst. verloren bei gewöhnl. Temp. neben
CaCl₂ 0,0152 g H₂O.

Lufttrocknes Salz:	Ber. Cu 12,78	4H ₂ O 14,47	2H ₂ O 7,24
	Gef. „ 12,59	„ 14,55	„ 7,68

3,454 mg Dihydrat: 0,876 ccm N (25°, 758 mm).

Dihydrat:	Ber. N 12,14	Gef. N 12,45
-----------	--------------	--------------

7. Kupferanisat¹⁾, Cu(O.CO.C₆H₄.OCH₃)₂, 3H₂O

Man gibt zu einer heißen, sehr stark verdünnten, wäßrigen Lösung von Ammoniumanisat eine heiße, wäßrige Kupfersulfatlösung, die einen geringen Überschuß an Kupfersalz enthält. Es bildet sich sofort ein Niederschlag von basischem Salz, der abfiltriert wird; aus dem Filtrat scheiden sich in 24 Stdn. große, hellblaue Blättchen des Kupfersalzes aus, die zur Befreiung von Benzoesäure mit Äther gewaschen werden.

3,440 mg Subst.: 5,775 mg CO₂, 1,44 mg H₂O. — 0,1118 g Subst.:
0,0166 g Cu.

Ber. Cu 15,15	C 45,75	H 4,77
Gef. „ 14,91	„ 45,79	„ 4,68

8. Diaquo-diäthylendiamin-kupferanisat,



Man gibt zu einer 10prozent. wäßrigen Äthylendiaminlösung die berechnete Menge Kupferanisat und erwärmt auf dem Wasserbad. Es entsteht eine tiefviolettblaue Lösung, die abfiltriert und zur Krystallisation eingedampft wird. Lange, violettblaue Nadeln, die sich aus Wasser umkrystallisieren lassen. Trocknen auf Ton an der Luft.

¹⁾ G. Borrella, Gazz. chim. ital. 15, 304 (1885).

0,1108, 0,2219 g Subst.: 0,0184, 0,0266 g Cu. — 3,941 mg Subst.:
0,3665 ccm N (18°, 761 mm).

Ber. Cu 12,18 N 10,73 Gef. Cu 12,09, 11,98 N 10,92

v) Zinksalze

1. Zink- α -naphthoat, $\text{Zn}(\text{O}.\text{CO}.\text{C}_{10}\text{H}_7\alpha)_2, 2\text{H}_2\text{O}$

Entsteht durch doppelten Umsatz von Ammonium- α -naphthoat mit Zinkchlorid in wäßriger Lösung. Es scheidet sich fast sofort ein wasserfreies Zinksalz in kleinen, farblosen Blättchen ab. Aus der Mutterlauge dieses Salzes krystallisiert allmählich ein Dihydrat in großen, farblosen Prismen aus. Sie werden auf Ton an der Luft getrocknet. Analysiert wurde das Hydrat.

0,2294 g Subst.: 0,0848 g ZnSO_4 . — 0,2514 g Subst. verloren bei 180° 0,0206 g H_2O .

Dihydrat:	Ber. Zn 14,73	H_2O 8,12
	Gef. „ 14,97	„ 8,19

0,2788 g wasserfreies Salz nahmen im trocknen Ammoniakstrom bei gewöhnl. Temp. 0,0484 g NH_3 auf.

Tetraammoniakat: Ber. NH_3 -Zunahme 16,69 Gef. NH_3 -Zunahme 17,36

2. Triäthylendiamin-zink- α -naphthoat,



Man gibt zu einer wäßrigen Lösung von Zink- α -naphthoat eine 10prozent., wäßrige Lösung von Äthylendiamin (Molekularverhältnis der Komponenten 1:3 $\frac{1}{2}$), filtriert und dampft das Filtrat weitgehend ein. Aus der höchst konzentrierten Lösung scheidet sich allmählich das äthylendiaminhaltige Salz in farblosen Nadeln aus, die abgesaugt und neben Chlorcalcium getrocknet werden. Das Salz ist wasserfrei; über Phosphor-pentoxyd im Vakuum tritt nur eine geringfügige Gewichtsabnahme ein.

0,2104 g Subst.: 0,0238 g Zn. — 0,0911 g Subst.: 11,1 ccm N (20°, 770 mm). — 4,586 mg Subst.: 0,578 ccm N (19°, 761 mm).

Ber. Zn 11,13 N 14,31 Gef. Zn 11,31 N 14,38, 14,75

3. Zink- β -naphthoat, $\text{Zn}(\text{O}.\text{CO}.\text{C}_{10}\text{H}_7\beta)_2$

Man gibt zu einer siedenden Lösung von 2 g Ammonium- β -naphthoat in 500 ccm Wasser eine siedende wäßrige Zink-

sulfatlösung. Es bildet sich sofort ein farbloser, feinkristallinischer Niederschlag, der aus kleinen Blättchen besteht. Das Salz kristallisiert wasserfrei. Beim Erhitzen auf 130° findet nur eine ganz geringfügige Gewichtsabnahme statt.

0,0502 g Subst.: 0,0200 g ZnSO₄.

Ber. Zn 16,05 Gef. Zn 16,18

4. Triäthylendiamin-zink-β-naphthoat,



Man gibt zum Zinksalz der α-Naphthoesäure so viel 10prozent., wäßriges Äthylendiamin, daß auf 1 Mol. Salz stark 3 Mol. Äthylendiamin kommen, erwärmt bis Lösung eingetreten ist, filtriert und dampft das Filtrat weitgehend ein. Aus der hochkonzentrierten Lösung scheiden sich farblose Nadeln aus, die abgesaugt und auf Ton getrocknet werden.

0,1974, 0,2675 g Subst.: 0,0202, 0,0277 g Zn. — 0,1146 g Subst.: 13,5 ccm N (21°, 760 mm).

Ber. Zn 10,46 N 13,48 Gef. Zn 10,23, 10,25 N 13,68

5. Triäthylendiamin-zinkbenzoat,



Man löst Zinkbenzoat auf dem Wasserbad in 10prozent. wäßrigem Äthylendiamin (Molekularverhältnis der Komponenten 1:3^{1/2}), filtriert und dampft zur Krystallisation ein. Aus der stark konz. Lösung scheiden sich farblose, prismatische Krystalle aus, die abgesaugt und auf Ton getrocknet werden.

0,1742 g Subst.: 0,0212 g Zn. — 5,954 mg Subst.: 0,821 ccm N (18°, 746 mm). — 0,1222 g Subst. verloren im Vakuum bei 55° 0,0090 g H₂O.

Ber. Zn 12,48 N 16,05 H₂O 6,88
Gef. „ 12,17 „ 15,88 „ 7,36

6. Zinkanisat¹⁾, Zn(O.CO.C₆H₄.OCH₃)₂, 3H₂O

Man gibt zu einer Lösung von 2 g Ammoniumanisat in 75 ccm Wasser 25 ccm einer 10prozent. wäßrigen Chlorammoniumlösung, erwärmt zum Sieden, versetzt mit einer heißen Lösung von Zinkchlorid (geringer Überschuß an Zinksalz), rührt um und läßt zur Krystallisation stehen. Im Laufe von 24 Stdn.

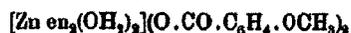
¹⁾ Vgl. hierzu G. Borrella, Gazz. chim. ital. 15, 304 (1885).

scheiden sich farblose Blättchen aus, die auf Ton an der Luft getrocknet werden.

0,1275 g Subst.: 0,0492 g $ZnSO_4$. — 12,984 mg Subst. verloren neben P_2O_5 in siedendem Toluol im Vakuum 1,720 mg H_2O .

Ber. Zn 15,52 H_2O 12,82 Gef. Zn 15,62 H_2O 13,25

7. Diaquo-diäthylendiamin-zinkanisat,



Man gibt zu einer 10prozent. wäßrigen Äthylendiaminlösung so viel Zinkanisat, daß auf 1 Mol. Salz $3\frac{1}{4}$ Mol. Äthylendiamin kommen, erwärmt bis alles Salz gelöst ist, filtriert und engt das Filtrat stark ein. Aus der konz. Lösung scheiden sich farblose Täfelchen aus, die abgesaugt und kurze Zeit auf Ton neben Chlorcalcium getrocknet werden.

0,2446 g Subst.: 0,0237 g Zn. — 4,352 mg Subst.: 0,412 ccm N (17°, 738 mm).

Ber. Zn 12,49 N 10,70 Gef. Zn 12,14 N 10,82

d) Cadmiumsalze

1. Cadmium- α -naphthoat, $Cd(O.CO.C_{10}H_7\alpha)_2, 3H_2O$

Man leitet so lange trocknes Ammoniak über α -Naphthoesäure, bis alle Säure in Ammoniumsalz übergegangen ist, löst 2 g des Salzes in 200 ccm Wasser, erhitzt zum Sieden, fügt etwas mehr als die berechnete Menge Cadmiumchlorid hinzu, filtriert und dampft bis zur Krystallisation auf dem Wasserbad ein. Es scheiden sich farblose Blättchen aus, die auf Ton an der Luft getrocknet werden.

0,2563 g Subst.: 0,1028 g $CdSO_4$. — 0,2971, 0,2563 g Subst. verloren beim Erhitzen auf 130° 0,0305, 0,0255 g H_2O .

Ber. Cd 22,10 H_2O 10,62 Gef. Cd 21,62 H_2O 10,27, 9,95

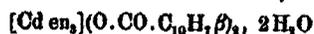
2. Cadmium- β -naphthoat, $Cd(O.CO.C_{10}H_7\beta)_2$

Doppelter Umsatz von Ammonium- β -naphthoat mit Cadmiumchlorid in heißer, wäßriger Lösung; farblose, wasserfreie Blättchen.

0,1207 g Subst.: 0,0553 g $CdSO_4$.

Ber. Cd 24,72 Gef. Cd 24,70

3. Triäthylendiamin-cadmium- β -naphthoat,



Man behandelt Cadmium- β -naphthoat in heißer, wäßriger Lösung mit 10prozent, wäßrigem Äthylendiamin (Molekularverhältnis der Komponenten 1:3 $\frac{1}{4}$), filtriert und engt weitgehend bis zur Sirupdicke ein. Es scheiden sich aus der sirupösen Lösung farblose Nadeln aus, die gut abgepreßt und auf Ton an der Luft getrocknet werden.

0,0996 g Subst. verloren im Vakuum neben P_2O_5 0,0054 g H_2O .

Hydrat: Ber. H_2O 5,87 Gef. H_2O 5,77

5,105 mg Subst.: 1,627 mg CdSO_4 . — 3,297 mg Subst.: 0,367 ccm N (20°, 755 mm).

Wasserfreies Salz: Ber. Cd 17,72 N 13,21

Gef. „ 17,20 „ 12,90

Cd : N = 1 : 6,02

4. Triäthylendiamin-cadmiumbenzoat



Man gibt zu einer 10prozent, wäßrigen Äthylendiaminlösung so viel neutrales Cadmiumbenzoat, daß auf 1 Mol. Cadmiumsalz stark 3 Mol. Äthylendiamin kommen, erwärmt auf dem Wasserbad bis zur Lösung des Salzes, filtriert und engt die Lösung ein. Aus der mäßig konz. Lösung scheiden sich lange Nadeln des Komplexsalzes aus, die aus Wasser umkristallisiert und dann auf Ton an der Luft getrocknet werden.

0,2054 g Subst.: 0,0405 g Cd. — 0,0999 g Subst.: 12,3 ccm N (19°, 770 mm). — 4,047 mg Subst.: 0,508 ccm N (17°, 747 mm). — 0,1948 g Subst. verloren im Vakuum bei 80° 0,0180 g H_2O .

Ber. Cd 19,72 N 14,73 H_2O 6,83

Gef. „ 19,72 „ 14,58, 14,51 „ 6,67

5. Cadmiumanisat¹⁾, $3\text{Cd}(\text{O.CO.C}_6\text{H}_4.\text{OCH}_3)_2, 4\text{H}_2\text{O}$

Man gibt zu einer siedenden Lösung von 2 g Ammoniumanisat in 200 ccm Wasser nach Zusatz von 20 ccm einer 10proz. Chlorammoniumlösung eine siedende, wäßrige Lösung von Cadmiumchlorid (geringer Überschuß an Cadmiumsalz). Es

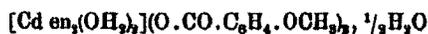
¹⁾ G. Borrella, Gazz. chim. ital. 15, 304 (1885) beschreibt ein „Trihydrat“.

entsteht sofort ein feinkristallinischer Niederschlag, der entfernt wird; aus dem Filtrat scheiden sich allmählich große, glänzende Blättchen aus, die abgesaugt und auf Ton an der Luft getrocknet werden. Diese Blättchen wurden analysiert. Die Analyse stimmt am besten auf ein Salz mit $1\frac{1}{3}$ Mol. H_2O .

0,1746 g Subst.: 0,0822 g $CdSO_4$. — 4,923 mg Subst.: 7,970 mg CO_2 ,
1,69 mg H_2O .

Ber. Cd	25,64	C	43,79	H	3,88
Gef. „	25,38	„	44,15	„	3,84

6. Diaquo-diäthylendiamin-cadmianisat,



Man gibt in der Wärme zu Cadmianisat so viel 10 proz. wäßriges Äthylendiamin, daß auf 1 Mol. Salz $3\frac{1}{4}$ Mol. Äthylendiamin kommen, filtriert die farblose Flüssigkeit und engt zur Krystallisation ein. Es scheiden sich farblose Prismen aus, die sehr leicht in Wasser löslich sind. Sie werden aus wenig Wasser umkrystallisiert und auf Ton an der Luft getrocknet.

0,1410 g Subst.: 0,0508 g $CdSO_4$. — 4,842 mg Subst.: 1,590 mg $CdSO_4$. — 0,3571 g Subst. verloren in siedendem Benzol neben P_2O_5 (im Vakuum) 0,0259 g H_2O .

Wasserhaltiges Salz:	Ber. Cd	19,42	H_2O	7,77
	Gef. „	19,43	19,75	„ 7,25

3,819 mg wasserfreie Subst.: 0,298 cem N (22°, 756 mm).

Wasserfreies Salz:	Ber. N	10,48	Gef. N	10,35
--------------------	--------	-------	--------	-------

Bonn, Chemisches Institut, Februar 1933.

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn

Ersatz von Brom durch Chlor in organischen Halogeniden, II

Von P. Pfeiffer und W. Praetorius

(Eingegangen am 8. März 1933)

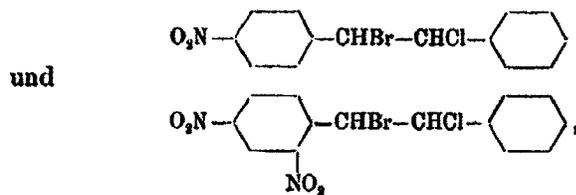
Von P. Pfeiffer und B. Eistert¹⁾ liegt eine systematische Untersuchung über den Austausch von Brom durch Chlor in den Bromiden der Stilbenreihe vor. Sie verwandten als Austauschmittel Zinntetrachlorid und als Lösungsmittel Benzol, um so ein homogenes System zu haben. Das wesentliche Ergebnis der Arbeit besteht in der Feststellung, daß eine p-ständige Nitrogruppe die Bindung des Bromatoms in der dem substituierten Benzolkern benachbarten CHBr-Gruppe stabilisiert, und daß ein p-ständiges Methoxyl diese Bindung auflockert. Auf Grund dieser Tatsache war es möglich, mehrere Chloridbromide der Stilbenreihe darzustellen.

Die vorliegende Arbeit schließt sich eng an die Pfeiffer-Eistertsche an. Statt Zinntetrachlorid wurde von uns als Austauschmittel aber Quecksilberchlorid gewählt. Es bot sich so die Möglichkeit festzustellen, inwieweit die von Pfeiffer und Eistert aufgefundenen Gesetzmäßigkeiten unabhängig vom angewandten Reagens sind; auch ließ sich jetzt die Ersatzreaktion außer bei den Bromiden der Stilbenreihe auch bei den Bromiden der Zimtsäurereihe studieren und so ein Einblick in die Wirkung der Carboxylgruppe gewinnen.

Stilbenbromid und seine Nitroderivate verhalten sich gegen Quecksilberchlorid genau so wie gegen Zinntetrachlorid. Wiederum konstatieren wir eine stabilisierende Wirkung der p-ständigen Nitrogruppe auf die Bindung des Bromatoms der benachbarten CHBr-Gruppe. So lassen sich zwar im Stilben-

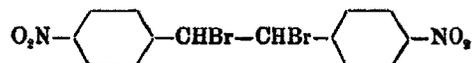
¹⁾ Dies. Journ. [2] 124, 168 (1930).

bromid mit Hilfe von HgCl_2 beide Bromatome durch Chloratome ersetzen; beim 4-Nitrostilbenbromid und beim 2,4-Dinitrostilbenbromid kommt man aber zu den schon von Pfeiffer und Eistert beschriebenen Chloridbromiden:



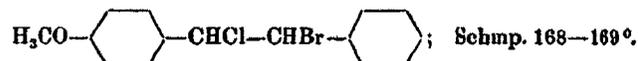
von denen das Chloridbromid des Dinitrostilbens in zwei asymmetrieisomeren Formen auftritt, als α -Form vom Schmelzpunkt 159,5—160,5 und β -Form vom Schmp. 149—150°. Der partielle Ersatz von Brom durch Chlor ist also in der Dinitroreihe mit einer teilweisen sterischen Umlagerung verknüpft.

Daß 4,4'-Dinitrostilbenbromid,



überhaupt nicht mit HgCl_2 reagiert, war nach diesen Erfahrungen zu erwarten.

Beim 4-Methoxystilbenbromid erhielten wir erst dann eine glatte Ersatzreaktion, als wir HgCl_2 in Dioxanlösung bei gewöhnlicher Temperatur einwirken ließen. Es entstand so das bisher noch unbekante Chloridbromid:



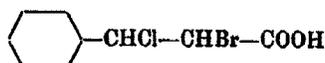
Daß bei diesem Dibromid die Reaktion schon bei gewöhnlicher Temperatur einsetzt, während man beim Stilbenbromid höhere Temperaturen anwenden muß, ist auf die reaktionsfördernde Wirkung des Methoxyls zurückzuführen, die wir ja von den SnCl_4 -Reaktionen her schon kennen.

Erwärmt man die Dioxanlösung des 4-Methoxystilbenbromids mit HgCl_2 , so ergreift der Substitutionsprozeß auch das zweite Bromatom; doch kommt man so nicht zu reinem Dichlorid



dessen Darstellung uns aber durch Einwirkung der berechneten Menge Chlor auf 4-Methoxystilben gelang; es schmilzt bei 148—149°.

Von den Bromiden der Zimtsäurereihe untersuchten wir zunächst das Zimtsäuredibromid vom Schmp. 195—196°. Ob wir nun HgCl_2 auf dieses Dibromid in siedendem Aceton oder in siedendem Eisessig einwirken ließen, stets erhielten wir ein Chloridbromid vom Schmp. 183—184°, dem wir unter Berücksichtigung der Tatsache, daß Stilbendibromid unter analogen Bedingungen in Stilbendichlorid übergeht, die Formel



geben müssen. Die Carboxylgruppe wirkt also in ähnlicher Weise stabilisierend auf die Bindung des benachbarten Bromatoms ein wie der Nitrophenylrest.

Es ist daher begreiflich, daß das Dibromid der p-Nitrozimtsäure



überhaupt nicht mit HgCl_2 reagiert, und daß auch die beiden stereoisomeren Dibrombernsteinsäuren (meso- und d,l-Form)

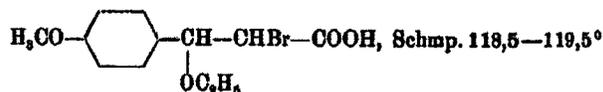


keine Tendenz zum Austausch von Brom durch Chlor zeigen.

Unsere Versuche im 4-Methoxyzimtsäuredibromid



die Bromatome durch Chloratome auszutauschen, ergaben mit Dioxan als Lösungsmittel kein glattes Resultat.¹⁾ Als wir nun Dioxan durch Alkohol ersetzten, erhielten wir zwar ein neues Produkt; es lag aber kein Chloridbromid oder Dichlorid, sondern die Äthoxyverbindung



¹⁾ Das reine Dichlorid der Reihe wurde aus der 4-Methoxyzimtsäure mit der berechneten Menge Chlor erhalten; Schmp. 183—184°.

vor, so daß ein Bromatom durch den Äthoxylrest ausgetauscht worden war; HgCl_2 hatte hierbei lediglich katalytisch gewirkt.¹⁾ Da Zimtsäuredibromid eine solche Ersatzreaktion nicht zeigt, so müssen wir entsprechend unserer Formulierung annehmen, daß sich in der äthoxylhaltigen Säure das Äthoxyl an der dem Methoxyphenylrest benachbarten CH -Gruppe befindet.

Schon vor längerer Zeit hat A. Werner²⁾ ähnliche Beobachtungen in der ortho-Methoxyzimtsäurereihe gemacht.

In einigen weiteren Versuchen bemühten wir uns, in unseren Dibromiden die Bromatome durch Einwirkung von Natriumjodid und Lithiumjodid ganz oder teilweise durch Jodatome zu ersetzen. Wir erhielten aber stets neben elementarem Jod freie Stilbene, ganz in Übereinstimmung mit den Resultaten, die von Finkelstein³⁾ und van Duin⁴⁾ erzielt worden sind. Vor allem fanden wir, daß weder die Nitrophenyl-, noch die Carboxylgruppe bei den Reaktionen mit NaJ und LiJ schützend auf die benachbarte CHBr -Gruppe wirkt, während doch der Ersatz von Brom durch Chlor mit Hilfe von HgCl_2 und SnCl_4 durch diese Gruppen verhindert wird.

Versuchsteil

1. Einwirkung von HgCl_2 auf Stilbendibromid

Kocht man eine Chloroformlösung von Stilbendibromid (Schmp. 236°) eine halbe oder 2 Stunden lang auf dem Wasserbad mit einer Acetonlösung von HgCl_2 , so findet nur ein partieller Ersatz von Brom durch Chlor statt. Nach 6stündigem Kochen des Lösungsgemisches ist die Reaktion fast beendet. Reines Stilbendichlorid wird folgendermaßen erhalten: Man kocht eine Lösung von 1 g Stilbendibromid und 3,2 g HgCl_2 in 60 ccm Chloroform + 40 ccm Aceton 11 Stunden lang am Rückflußkühler, schüttelt das Reaktionsgemisch zweimal mit einer wäßrigen Kochsalzlösung gut durch (zur Entfernung von HgCl_2), hebt die Chloroformschicht ab, trocknet sie mit Chlor-

¹⁾ Ohne HgCl_2 verläuft die Reaktion bedeutend langsamer.

²⁾ Ber. 39, 81 (1906).

³⁾ Ber. 43, 1580 (1910).

⁴⁾ Rec. 45, 345 (1926); Chem. Zentralbl. 1926, I, 3520.

calcium, dampft sie auf dem Wasserbad ein, preßt den Rückstand auf Ton ab und krystallisiert ihn aus Benzol um. Schmelzpunkt der farblosen Nadeln 190,5—191°; Schmelzpunkt der Mischprobe mit Stilbenchlorid (vom Schmp. 189—190°) 190°. Ausbeute schlecht.

In siedendem Eisessig ist die Ersatzreaktion schon nach 2 Stunden beendet. Aus 0,5 g Dibromid wurden mit 1,6 g HgCl_2 0,15 g Dichlorid erhalten.

2. Einwirkung von HgCl_2 auf 4-Nitrostilbendibromid

Man erhitzt eine Lösung von 0,5 g Nitrostilbenbromid (Schmp. 205—205,5°) mit 1,4 g HgCl_2 in 25 ccm Aceton 6 Stdn. lang am Rückflußkühler zum Sieden und gießt die braune Lösung nach dem Erkalten in eine wäßrige Kochsalzlösung. Es scheidet sich ein flockiger Niederschlag aus (0,3 g), der abgesaugt, mit Wasser gewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert wird. Fast farblose Nadeln vom Schmp. 180—181°. Die gleiche Verbindung wird erhalten, wenn die Versuchsdauer auf 11 Stunden ausgedehnt wird. Es liegt das Chloridbromid $\text{O}_2\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CHBr}\cdot\text{CHCl}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ vor.¹⁾

4,712 mg Subst.: 8,580 mg CO_2 , 1,40 mg H_2O . — 3,451 mg Subst.: 1,151 mg Halogen.

$\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{NClBr}$	Ber. C 49,35	H 3,26	Halogen 33,89
	Gef. „ 49,66	„ 3,32	„ 33,35

3. Einwirkung von HgCl_2 auf 2,4-Dinitrostilbendibromid

Zur Darstellung der α - und β -Form des Chloridbromids $(\text{O}_2\text{N})_2\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{CHBr}\cdot\text{CHCl}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ verfährt man zweckmäßig folgendermaßen:

Man kocht eine Lösung von 1 g Dibromid (Schmp. 183°) und 2,6 g HgCl_2 in 60 ccm Eisessig 40 Minuten lang am Rückflußkühler, gießt die noch warme Eisessiglösung unter Umrühren in wäßrige Kochsalzlösung und krystallisiert den Niederschlag aus Eisessig um. Man erhält so nebeneinander warzenförmige Krystalle und Nadeln, die mit Hilfe einer Pinzette mechanisch voneinander getrennt werden. Nach 4maligem Umkrystallisieren aus ganz wenig Eisessig (0,18 g aus 0,1 bis

¹⁾ Vgl. P. Pfeiffer u. B. Eistert, dies. Journ. [2] 124, 175 (1930).

0,2 ccm) waren die warzenförmigen Krystalle rein. Sie schmolzen dann bei 159,5—160,5°. Im Gemisch mit dem α -2,4-Chloridbromid vom Schmp. 160,5—161,5° von Pfeiffer und Eistert¹⁾ lag der Schmelzpunkt bei 160—161°. Die warzenförmigen Krystalle sind also identisch mit dem Pfeiffer-Eistertschen α -Chloridbromid.

In den nadelförmigen Krystallen liegt das Pfeiffer-Eistertsche β -Chloridbromid vor. Nach dreimaligem Umkrystallisieren aus Eisessig schmolzen sie konstant bei 149 bis 150,5°; ihre Mischprobe mit dem β -Chloridbromid vom Schmelzpunkt 150,5—151,5° schmolz bei 150—150,5°.

Wird die Versuchsdauer verlängert, so erhält man neben wenig α -Chloridbromid klebrige Zersetzungsprodukte, deren Reinigung nicht gelang.

4. Einwirkung von HgCl_2 auf 4,4'-Dinitrostilbenbromid

Eine Aufschlammung von 0,5 g 4,4'-Dinitrostilbendibromid (Schmp. unter Zers. 285—288°) in 25 ccm Eisessig wurde mit 1,3 g HgCl_2 versetzt und dann 7 Stunden lang am Rückflußkühler gekocht. Nach dem Erkalten des Reaktionsgemisches wurde der Niederschlag abgesaugt, mit Aceton gewaschen und aus Äthylbromid umkrystallisiert. Fast farblose Krystalle, die bei 286—288° unter Zers. schmolzen und im Gemisch mit reinem Dibromid keine Depression zeigten. Ein Umsatz hatte nicht stattgefunden.

5. Einwirkung von HgCl_2 auf 4-Methoxystilbendibromid

Beim Umsatz des Dibromids (Schmp. unter Zers. 186—188°) mit HgCl_2 in siedendem Benzol, und in kaltem oder siedendem Chloroform + Aceton entstanden stets Öle, die nicht zum Erstarren zu bringen waren. Ein faßbares Reaktionsprodukt wurde erst erhalten, als mit reinem Dioxan als Lösungsmittel gearbeitet wurde.

Zu der heißen Lösung von 0,5 g Dibromid in 25 ccm Dioxan wurde die heiße Lösung von 1,5 g HgCl_2 in 18 ccm Dioxan gegeben, und das Reaktionsgemisch 10 Stunden lang bei gewöhnlicher Temperatur geschüttelt. Nach Beendigung des

¹⁾ A. a. O.

Versuchs wurde vom Gemisch von HgCl_2 und HgBr_2 abfiltriert, das Filtrat mit Äther verdünnt, dann gründlich mit einer wäßrigen Kochsalzlösung durchgeschüttelt und mit Chlorcalcium getrocknet. Beim Verdunsten der Lösung hinterblieben feine, farblose Nadelchen (0,4 g), welche nach dreimaligem Umkrystallisieren aus Tetrachlorkohlenstoff unter Gasentwicklung und dunkler Färbung konstant bei $168\text{--}169^\circ$ schmolzen. Es lag das Chloridbromid $\text{H}_3\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CHCl}\cdot\text{CHBr}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ vor.

3,370 mg Subst.: 1,212 mg Halogen.

Ber. Halogen 35,47 Gef. Halogen 35,96

Für das Dibromid berechnen sich 48,7% Halogen.

Als unter sonst gleichen Bedingungen das Reaktionsgemisch 2 Stunden lang am Rückflußkühler gekocht wurde, entstand ein Produkt, das nach dem Umkrystallisieren aus Ligroin bei $152,5\text{--}153,5^\circ$ schmolz und sich als Gemisch von Dichlorid und Chloridbromid erwies. Es gab mit einem nicht ganz analysenreinen Dichlorid von Pfeiffer und Eistert vom Schmp. $150,5\text{--}151,5^\circ$ keine Depression und zeigte einen Halogengehalt von 30,88%, während sich für reines Dichlorid 25,24% Chlor berechnen.

Reines Dichlorid wurde folgendermaßen erhalten: In die heiße Tetrachlorkohlenstofflösung des 4-Methoxystilbens (4,3 g in 75 ccm CCl_4) wurde etwas mehr als die berechnete Menge Chlor eingeleitet¹⁾, erhalten aus Kaliumpermanganat und rauchender Salzsäure. Nach beendeter Reaktion wurde das Lösungsmittel abgedunstet und der Rückstand aus Tetrachlorkohlenstoff oder auch aus Ligroin umkrystallisiert. Der Schmelzpunkt des reinen Dichlorids liegt bei $148\text{--}149^\circ$, also etwas tiefer als der des obigen Dichlorids, welches noch Chloridbromid beigemischt enthält.

3,501 mg Subst.: 0,896 mg Cl.

Ber. Cl 25,24 Gef. Cl 25,59

6. Einwirkung von HgCl_2 auf Zimtsäuredibromid

Bei $\frac{1}{2}$ stündigem Kochen einer Lösung von Dibromid (Schmp. $195\text{--}196^\circ$) und HgCl_2 in Aceton fand kein Austausch

¹⁾ Überschuß von 10%.

von Br durch Cl statt. Beim Aufarbeiten resultierte unverändertes Ausgangsmaterial vom Schmp. 195—196°. Auf folgendem Wege wurde das Ziel erreicht:

Eine Lösung von 0,5 g Dibromid und 1,6 g HgCl_2 in 60 ccm Eisessig wurde 2 Stunden lang am Rückflußkühler gekocht, und die schwach gelbliche Lösung nach dem Erkalten in eine wäßrige Kochsalzlösung gegossen. Dann wurde ausgeäthert, die ätherische Lösung mit Chlorcalcium getrocknet und abgedampft. Es hinterließ eine ölige Masse, die nach dem Erstarren auf Ton abgepreßt wurde. Nach mehrfachem Umkrystallisieren aus Toluol schmolz das farblose, krystallinische Reaktionsprodukt unter Gasentwicklung bei 183—184°. Es lag das Chloridbromid $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CHCl}\cdot\text{CHBr}\cdot\text{COOH}$ vor.

3,869 mg Subst.: 5,900 mg CO_2 , 1,13 mg H_2O . — 3,290 mg Subst.: 1,420 mg Halogen.

$\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{ClBr}$	Ber. C 41,00	H 3,06	Halogen 49,81
	Gef. „ 41,59	„ 3,24	„ 49,16

Auch bei längerer Reaktionsdauer (6 bzw. 8 Stunden) entstand kein Dichlorid; es wurde stets das Chloridbromid vom Schmp. 183—184° erhalten.

7. Einwirkung von HgCl_2 auf 4-Nitrozimtsäuredibromid

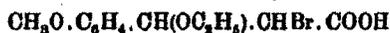
4-Nitrozimtsäuredibromid (Schmp. 213—214°) reagiert nicht mit HgCl_2 . Bei 4stündigem Kochen einer Acetonlösung von Dibromid mit HgCl_2 trat kein Ersatz von Br durch Cl ein; selbst nach 8stündigem Sieden einer Eisessiglösung von Dibromid und HgCl_2 wurde das Ausgangsmaterial unverändert zurückerhalten.

8. Einwirkung von HgCl_2 auf 4-Methoxyzimtsäuredibromid

Umsatz in alkoholischer Lösung

Eine Lösung von 1 g Dibromid (Schmp. 159—160°; ber. Br 47,30, gef. Br 47,22) in 15 ccm Alkohol wurde nach Zusatz von 3,2 g HgCl_2 2 Stunden lang bei gewöhnlicher Temperatur geschüttelt. Dann wurde eine wäßrige Kochsalzlösung hinzugegeben und ausgeäthert. Die mit Chlorcalcium getrocknete ätherische Lösung hinterließ nach dem Verdunsten einen krystallinen Rückstand (0,7 g), der zum Teil aus Ligroin, zum

Teil aus Tetrachlorkohlenstoff umkrystallisiert wurde. Aus Ligroin: farblose Krystalle vom Schmp. 118,5—119,5° (Probe I); aus Tetrachlorkohlenstoff: farblose Krystalle vom Schmp. 116 bis 118° (Probe II). Nach der Analyse lag die Säure



vor.

Probe I. 3,327 mg Subst.: 0,877 mg Halogen.

Probe II. 3,237 mg Subst.: 0,867 mg Halogen. — 9,203 mg Subst.: 5,760 mg AgBr. — 4,944 mg Subst.: 8,520 mg CO₂, 2,21 mg H₂O.

C ₁₃ H ₁₅ O ₄ Br	Ber. C 47,52	H 4,99	Br 28,40	
Gef. „	47,00	„ 5,00	„ 28,36	28,78 28,62
			I	II

Läßt man bei der Einwirkung von Alkohol auf Methoxymzimtsäuredibromid HgCl₂ fort, so muß man die Versuchsdauer auf etwa 8 Stunden ausdehnen, um den Ersatz eines Bromatoms durch die Äthoxygruppe zu erreichen. HgCl₂ übt also eine positiv katalytische Wirkung auf den Substitutionsvorgang aus.

In methoxylfreiem Zimtsäuredibromid läßt sich auf die geschilderte Weise kein Br-Atom durch OC₂H₅ ersetzen.

Umsatz in Dioxanlösung

Die noch warme Lösung von 1,6 g HgCl₂ in 50 ccm reinem Dioxan wurde mit 0,5 g Dibromid versetzt und dann das Ganze 8 Stunden lang bei Zimmertemperatur geschüttelt. Hierauf wurde mit Äther verdünnt, die Lösung mit wäßrigem Kochsalz ausgeschüttelt, mit Chlorcalcium getrocknet und bei gewöhnlicher Temperatur eingedunstet. Es hinterblieb ein krystallinischer Rückstand (0,2—0,25 g), der auf Ton abgepreßt und aus Ligroin umkrystallisiert wurde. Der Schmelzpunkt des Reaktionsproduktes schwankte bei den einzelnen Krystallisationsproben und lag durchschnittlich bei etwa 136—144°. Nach der Analyse war weitgehender Ersatz von Br durch Cl eingetreten.

3,022 mg Subst.: 0,922 mg Halogen; gef. 30,51% Halogen.

Für ein Chloridbromid würden sich 39,32%, für ein Dichlorid 28,48% Halogen berechnen; es lag also ein Gemisch vor.

Darstellung des reinen Dichlorids

Man schlämmt 3,6 g 4-Methoxyzimtsäure in 50 ccm Chloroform auf und leitet etwas mehr als die berechnete Menge Chlor ein (10prozent. Überschuß). Die Säure löst sich allmählich auf. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels hinterbleibt ein öliges Rückstand, der allmählich krystallinisch erstarrt. Aus Tetrachlorkohlenstoff umkrystallisiert: Farblose Krystalle vom Schmp. 133—134° unter Aufschäumen.

2,918 mg Subst.: 0,822 mg Cl.

$C_{10}H_{10}O_2Cl_2$ Ber. Cl 28,48 Gef. Cl 28,17

9. Einwirkung von $HgCl_2$ auf meso- und d,l-Dibrombernsteinsäure¹⁾

Die meso-Dibrombernsteinsäure wurde aus Fumarsäure und Brom erhalten.²⁾ Schmelzpunkt der Säure im geschlossenen Röhrchen unter Gasentwicklung und Gelbfärbung 248°. Die Analyse ergab einen Gehalt an Brom von 56,66%; der theoretische Wert ist 57,94%.

Zur Darstellung der d,l-Dibrombernsteinsäure wurde Maleinsäure mit Brom behandelt.³⁾ Schmelzpunkt der Säure im geschlossenen Röhrchen 166—167°.

Eine Lösung von 0,5 g meso-Dibrombernsteinsäure und 2 g $HgCl_2$ in 25 ccm Alkohol wurde 8 Stunden lang am Rückflußkühler gekocht und dann wie üblich aufgearbeitet. Das rohe Reaktionsprodukt (0,35 g) wurde aus Aceton umkrystallisiert, dann aus Acetonlösung mit Petroläther umgefällt. Es schmolz unter Zersetzung bei 237—242°; eine Mischprobe mit dem Ausgangsmaterial zeigte den Schmp. 244—248°. Es lag also unveränderte Dibrombernsteinsäure vor.

3,269 mg Subst.: 1,836 mg Br.

Gef. Br 56,16 (Br-Gehalt des Ausgangsproduktes 56,66%)

Als eine Lösung von 0,5 g d,l-Dibrombernsteinsäure und 2 g $HgCl_2$ in 40 ccm Dioxan $4\frac{1}{2}$ Stunden lang am Rückflußkühler gekocht wurde, trat kein Ersatz von Br durch Cl ein.

¹⁾ α - und β -Dibrombuttersäure reagieren in siedender Acetonlösung nicht mit $HgCl_2$.

²⁾ L. Eichelberger, Am. 48, 1321 (1926).

³⁾ A. Mc Kenzie, Journ. chem. Soc., London 101, 1196 (1912).

Aus der Reaktionsmasse ließ sich nur unveränderte Säure isolieren.

10. Einwirkung von LiBr auf organische Dichloride

Es wurde das Verhalten von Stilbendichlorid, 4-Nitrostilbendichlorid und 2,4-Dinitrostilbendichlorid gegen Lithiumbromid untersucht.

Als die Lösung von 0,5 g Stilbendichlorid (Schmp. 190 bis 190,5°) und 0,7 g wasserfreiem Lithiumbromid in 50 ccm Alkohol 2 Stunden lang am Rückflußkühler gekocht wurde, erfolgte kein Umsatz. Der Schmelzpunkt des isolierten Produktes lag bei 190,5—191°; mit reinem Dichlorid vom Schmelzpunkt 190—190,5° trat keine Schmelzpunktsdepression ein. Ebensov wenig konnte ein Umsatzprodukt isoliert werden, als das Reaktionsgemisch im Bombenrohr 3 Stunden lang auf 150° erhitzt wurde. Das Dichlorid blieb auch dann unverändert, als es mit Lithiumbromid 3 Stunden lang im Bombenrohr in Acetonlösung auf 200° erwärmt wurde.

4-Nitrostilbendichlorid (Schmp. 148—149°) gab mit Lithiumbromid ebenfalls kein Dibromid, weder beim Kochen der alkoholischen Lösung (eintägige Versuchsdauer) noch beim Kochen der Lösung in Isobutanol oder Cyclohexanol. Es wurde stets das unveränderte Dichlorid zurückerhalten.

Auch 2,4-Dinitrostilbendichlorid (Schmp. 172°) erwies sich als indifferent gegen Lithiumbromid. Wenigstens konnte in siedendem Alkohol (Versuchsdauer 1 Tag) kein Umsatz erzielt werden.

11. Einwirkung von LiJ auf organische Dichloride und Dibromide

Von organischen Dihalogeniden kamen Stilbendichlorid, Stilbendibromid, 4-Nitrostilbendibromid und 2,4-Dinitrostilbendibromid zur Reaktion.

Näher geschildert sei zunächst das Verhalten von Lithiumjodid gegen Stilbendichlorid. Eine Lösung von 0,5 g Dichlorid (Schmp. 189,5—190,5°) und 1,1 g LiJ in 75 ccm Alkohol wurde 2 Stunden lang am Rückflußkühler gekocht. Beim Erkalten schieden sich in einer Ausbeute von 0,45 g lange, farblose Nadeln aus, die bei 191—191,5° schmolzen und sich als

unverändertes Dichlorid erwiesen. Auch die Mutterlauge enthielt nur unverändertes Ausgangsmaterial. Nunmehr wurde eine Lösung von 0,5 g Dichlorid und 1,1 g LiJ in 25 ccm Alkohol 3 Stunden lang im Bombenrohr auf 200° erhitzt. Beim Abdampfen des Reaktionsgemisches hinterblieb ein öliges Rückstand, der bald erstarrte und aus Alkohol umkrystallisiert wurde. Es wurden so farblose Krystalle vom Schmp. 123–124° erhalten, die aus reinem Stilben bestanden, dessen Schmelzpunkt bei 124° liegt; eine Mischprobe von Stilben und unserem Reaktionsprodukt gab keine Depression.

Aus Stilbendibromid (Schmp. 230°) wurde mit Lithiumjodid ebenfalls freies Stilben erhalten, sowohl in Alkohollösung bei 150°, wie auch in Eisessiglösung bei Wasserbadtemperatur.

Beim 4-Nitrostilbendibromid (Schmp. 205–205,5°) wurde die Reaktion mit Lithiumjodid in siedendem Aceton durchgeführt. Der Schmelzpunkt des aus Alkohol umkrystallisierten Reaktionsproduktes (lange, gelbe Nadeln) lag bei 156°, stimmte also mit dem des 4-Nitrostilbens (Schmp. 155°) überein; ein Gemisch beider Substanzen gab keine Depression.

Aus 2,4-Dinitrostilbendibromid (Schmp. 183°) wird mit Lithiumjodid geradezu quantitativ Dinitrostilben erhalten. Man braucht die Lösung von 0,5 g Dibromid und 0,6 g Lithiumjodid in 20 ccm Aceton nur kurze Zeit bei gewöhnlicher Temperatur stehen zu lassen, dann ist der Umsatz schon beendet. Der Schmelzpunkt des so erhaltenen Dinitrostilbens lag in Übereinstimmung mit den Angaben der Literatur bei 140°; eine Mischprobe des Reaktionsproduktes und des auf die übliche Weise dargestellten Dinitrostilbens gab keine Depression.

12. Einwirkung von NaJ auf organische Dichloride und Dibromide

Wir ließen wasserfreies Natriumjodid auf Stilbendichlorid, Stilbendibromid, 2,4-Dinitrostilbendibromid, 4,4'-Dinitrostilbendibromid, 4-Methoxystilbendibromid, Zimtsäuredibromid, 4-Nitrozimtsäuredibromid, 4-Methoxyzimtsäuredibromid und meso-Dibrombernsteinsäure einwirken.

Stilbendichlorid (Schmp. 189,5–190,5°) blieb bei zweistündigem Kochen seiner alkoholischen Lösung mit Natrium-

jodid unverändert; bei 150° im Bombenrohr trat ebenfalls keine Reaktion ein; erst bei 200° in Eisessiglösung entstand freies Stilben vom Schmp. 123—124° neben elementarem Jod.

Stilbendibromid (Schmp. 236°) reagiert in Acetonlösung schon bei gewöhnlicher Temperatur mit Natriumjodid. Die Lösungen von 0,5 g Dibromid in 140 ccm Aceton und 0,9 g Natriumjodid in 15 ccm Aceton wurden vereinigt. Die Mischung färbte sich sofort braun. Nach mehrstündigem Schütteln des Reaktionsgemisches wurde das gebildete Natriumbromid abfiltriert und das Filtrat eingedampft; durch Waschen mit Alkohol wurde der krystallinische Rückstand von anhaftendem Jod befreit. Es hinterblieben 0,25 g Stilben, die nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 124° schmolzen. Die gleiche Reaktion fand statt, als die Reaktionspartner in alkoholischer Lösung im Bombenrohr auf 150° bzw. in Eisessig auf 100° erhitzt wurden.

Auch die übrigen oben erwähnten Dibromide gaben mit Natriumjodid in Acetonlösung stets die zugehörigen Äthylenkörper, ohne daß erwärmt zu werden brauchte. Die Ausbeuten waren ganz ausgezeichnet. So bildete sich aus 4-Nitrostilbendibromid (Schmp. 205—205,5°) 4-Nitrostilben (Schmp. 155°), aus 4-Methoxystilbendibromid (Schmp. 186—188°) 4-Methoxystilben (Schmp. 135°), aus Zimtsäuredibromid (Schmp. 201°) Zimtsäure (Schmp. 135°), aus meso-Dibrombernsteinsäure (Schmp. 246°) Fumarsäure (Schmp. 284°) usw.

13. Einwirkung von Calciumbromid auf organische Dihalogenide

4-Nitrostilbendichlorid (0,5 g) wurde bei 12stündigem Kochen mit Calciumbromid (1,4 g) in alkoholischer Lösung (50 ccm) nicht verändert. Es resultierte unverändertes Dichlorid vom Schmp. 148—149°. In siedendem Isobutanol trat ebenfalls keine Reaktion ein.

Unter den gleichen Bedingungen reagierte auch 2,4-Dinitrostilbendichlorid nicht mit Calciumbromid.

Bonn, Chemisches Institut, im März 1933.

22. 80

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Technischen Hochschule
zu Aachen

Über den räumlichen Bau phosphoreszierender Gemische

Von Alfons Schloemer

(Eingegangen am 13. Januar 1933)

Wer die Geschichte der Lumineszenzerscheinungen bis in ihre Anfänge zurückverfolgt, wird feststellen, daß die fortschreitende Erkenntnis der Ursachen dieser Erscheinung dazu geführt hat, immer mehr eine Reihe von Stoffen in die Klasse der Fremdstoffphosphore einzureihen, die man früher für Reinstoffphosphore gehalten hatte.

Nachdem noch Canton, der 1764 einen Phosphor aus Austernschalen und Schwefel¹⁾ herstellte (Calciumsulfid) und E. Becquerel²⁾, der eine Reihe wichtiger Arbeiten auf diesem Gebiete geleistet hat, und G. G. Stokes³⁾, der die Zusammensetzung des emittierten Lichtes untersuchte, noch geglaubt hatten, die Lumineszenzerscheinungen von Sulfiden auf die Grundsubstanzen zurückführen zu müssen, war wohl Lecoq de Boisbaudran⁴⁾, wenn auch nicht unangefochten, der Erste, der die Phosphoreszenz mit Beimengungen gewisser Fremdkörper (Mangan, Wismut, Kupfer, Chrom) in Verbindung brachte. Erst als man erkannt hatte, daß zur Erforschung des Zusammenhangs zwischen Lichtemission und Zusammensetzung der Phosphore größte chemische Reinheit der Ausgangsmaterialien erforderlich war, gewann die Erkenntnis, daß manche

¹⁾ Priestley, Geschichte d. Optik, Deutsche Übersetzung Leipzig 1776, Teil 2, S. 271 ff.

²⁾ E. Becquerel, La Lumière, Paris 1867, Teil 1, S. 299.

³⁾ G. G. Stokes, Pogg. Ann. Ergbd. 4, 177 (1854); 96, 522 (1855).

⁴⁾ Lecoq de Boisbaudran, Compt. rend. 103, 468, 679, 1107 (1886) und später.

Leuchtmassen Fremdstoffphosphore waren, immer mehr an Boden.

Um diese Entwicklung haben sich besonders V. Klatt⁶⁾ und Ph. Lenard⁶⁾ in vielen Arbeiten, die bis in das Ende der achtziger Jahre des vorigen Jahrhunderts zurückreichen, verdient gemacht; besonders ihre Arbeiten über die Erdalkalisulfide haben bahnbrechend gewirkt. Durch die in bezug auf die Reinheit des Ausgangsmaterials ganz einwandfreien Versuche wurden nach und nach viele Leuchtmassen als Fremdstoffphosphore erkannt, so die Sulfide und Selenide von Calcium, Strontium, Barium, Zink, Aluminium usw., Carbonate, Phosphate und Silikate, so daß heute nur noch eine geringe Anzahl von Leuchtmassen als Reinstoffphosphore anerkannt sind, wie die Wolframate und Molybdate, Platindoppelsalze usw.

Einen tieferen Einblick in den Mechanismus der Phosphoreszenz gewährten zuerst Versuche von Lenard und Sacland⁷⁾ im Jahre 1909. Es wurde nachgewiesen, daß bei Erregung mit Licht⁸⁾ oder Kathodenstrahlen⁹⁾ infolge der lichtelektrischen Wirkung aus den eingebetteten wirksamen Metallatomen Elektronen frei werden und in der elektrisch isolierenden Umgebung — die meisten Sulfidphosphore haben Elektrizitätskonstanten von 5,5 bis 8,5 — während einer kurzen Zeit festgehalten werden. Diesen Zustand, in dem die phosphoreszenzfähigen Zentren mit einem geladenen Kondensator vergleichbar sind, nennt Lenard Polarisierung der Zentren.¹⁰⁾ Die Polarisierung wird infolge der, wenn auch geringen Leitfähigkeit allmählich rückgängig gemacht, was im allgemeinen mit einer Lichtemission verbunden ist. Die aus der isolierenden Umgebung zum Metallatom zurückkehrenden Elektronen sind nach Lenard¹¹⁾ jedoch nicht selbst die Emissionserreger, son-

⁶⁾ V. Klatt u. Ph. Lenard, Wied. Ann. 38, 90 (1889).

⁶⁾ Ph. Lenard u. V. Klatt, Über die Erdalkaliphosphore, Ann. d. Phys. 15, 225 (1904).

⁷⁾ Ph. Lenard u. S. Sacland, Ann. d. Phys. 28, 476 (1909).

⁸⁾ O. Rhode, Ann. d. Phys. 19, 952 (1906).

⁹⁾ Vgl. auch A. Schloemer, Ztschr. techn. Phys. 13, 241 (1932).

¹⁰⁾ Noch heute wird manchmal die irrige Ansicht vertreten, daß ganze Atome aus dem Verbandsverbande losgerissen werden [A. Wakenhut, „Der Farbenchemiker“ 2, 454 (1931)].

¹¹⁾ Ph. Lenard, Ann. d. Phys. 31, 674 (1910).

dern sie beeinflussen nur die Schwingungsdauer anderer Elektronen des wirksamen Zentralatoms; die Änderung der Schwingungsdauer dieser Emissionselektronen soll dann die Lichtemission hervorrufen, deren Wellenlänge durch die Eigenschwingungsdauer dieser Elektronen bedingt ist. Dieselben können auch mit kleineren oder größeren Teilen des betreffenden Metallatoms enger verbunden sein und mit diesem als Ganzes schwingen.¹³⁾ Die Lichtemission von Metallatomen dürfte in allen Fällen, z. B. auch in Flammen, Bogen- oder Kanalstrahlen auf die angegebene Weise erfolgen, nur die Art, wie zuerst ein Elektron zum Austritt aus dem Metallatom gebracht wird, ist verschieden; das Leuchten selbst tritt nur bei der Rückkehr des Elektrons ein.

Wohl zu unterscheiden von der Phosphoreszenz, d. h. dem Nachleuchten nach der Belichtung ist die Erscheinung der Fluoreszenz, die nur während der Erregung der Körper auftritt. Zu ihnen gehören vor allen Dingen Uranylsalze, einige Platinsalze, Wolframate¹³⁾, Molybdate und Vanadate. Zwischen Fluoreszenz und lichtelektrischer Wirkung¹⁴⁾ soll kein Zusammenhang¹⁵⁾ bestehen. Daß die Lumineszenzfähigkeit nicht an die Anwesenheit des Schwefelatoms gebunden ist, wie Lenard¹⁶⁾ noch im Jahre 1910 glaubte, wurde inzwischen nachgewiesen.¹⁷⁾

In einer röntgenographischen Untersuchung haben Schleede und Gantzckow¹⁸⁾ zu zeigen versucht, daß glasig amorphe Körper nicht lumineszenzfähig sind, sondern daß diese Eigenschaft nur an kristallinen Körpern auftritt. Die verschiedenartigen Lumineszenzerscheinungen an demselben Material, aber

¹³⁾ Im Handb. d. Experimentalphys. Bd. 23, Lenard, Schmidt, Tomaschek, Phosphoreszenz-Fluoreszenz, Leipzig 1928 sind die Arbeiten über das Thema und die Zentrentheorie Lenards eingehend besprochen.

¹³⁾ A. Schloemer, dies. Journ. [2] 133, 51, 257 (1932).

¹⁴⁾ M. Volmer, Ann. d. Phys. 40, 775 (1913).

¹⁵⁾ W. E. Pauli, Ann. d. Phys. 14, 677 (1913).

¹⁶⁾ Ph. Lenard, Ann. d. Phys. 31, 674 (1910).

¹⁷⁾ Vgl. u. a. R. Tomaschek, Ann. d. Phys. 75, 120 (1924); Ph. Lenard, Ann. d. Phys. 68, 563 (1922).

¹⁸⁾ A. Schleede u. H. Gantzckow, Ztschr. phys. Chem. 106, 37 (1923).

nach verschiedenen Präparationsbedingungen sollen zu einem verschiedenartigen Deformationszustand des Krystallgitters in Beziehung stehen: je stärker die Krystallgitterdeformation fortgeschritten ist, um so mehr soll der Körper imstande sein, zu lumineszieren.¹⁹⁾ Arbeiten über lumineszierendes Zinksilicat²⁰⁾ führten zu denselben Schlußfolgerungen, denen auch andere Forscher²¹⁾ beipflichten.

Durch die Versuche von Gudden, Pohl, Rupp und Hilsch²²⁾ erfuhr die Auffassung Schleedes²³⁾ eine wesentliche Unterstützung, da Phosphoreszenz an größeren, gut ausgebildeten Alkalihalogenidkrystallen beobachtet wurde.

Wenn man jedoch die krystalline Struktur als *conditio sine qua non* der Phosphoreszenzfähigkeit anerkennt, so bleibt die Frage offen, wie das Nachleuchten bei glasigen Grundmassen erklärt werden soll. Bei Silicatgläsern wurde Phosphoreszenz bereits mehrfach gefunden²⁴⁾; außerdem bietet die Natur in manchen Fetten, Hölzern, Harzen usw. Beispiele genug für Substanzen, die bei hinreichend niedriger Temperatur phosphoreszieren, und die nicht als krystallinisch bezeichnet werden können, insbesondere nicht die Naturharze, deren Bestandteile man nur unter großen Schwierigkeiten krystallisiert erhalten kann.

Die Frage nach der Konstitution glasiger Phosphore kann ihrer Lösung näher gebracht werden, wenn man die Solvatationstheorie zur Erklärung heranzieht.²⁵⁾ Auf eine solche Möglich-

¹⁹⁾ Die Krystallgitterdeformation kann durch Zertrümmerung der Zentren teilweise aufgehoben werden: Druckzerstörung.

²⁰⁾ A. Schleede u. A. Gruhl, Ztschr. Elektrochemie 29, 411 (1923).

²¹⁾ Vgl. auch E. Tiede u. E. Schleede, Elektrochem. 29, 303 (1923); S. E. Sheppard, „The Illuminating Engineer“ S. 173 (Juni 1917); E. Tiede u. A. Schleede, Ber. 55, 1721 (1920).

²²⁾ E. Gudden u. R. Pohl, Ztschr. Phys. 21, 1 (1924); R. Pohl u. E. Rupp, Ann. d. Phys. 81, 1161 (1926); R. Hilsch u. R. W. Pohl, Ztschr. Phys. 64, 606 (1930).

²³⁾ A. Schleede, Ztschr. Phys. 18, 109 (1923); Naturw. 14, 586 (1926).

²⁴⁾ A. Schloemer, Glastechn. Ber., Aprilheft 1933; E. L. Nichols u. H. L. Howes, Publ. Carnegie Inst. Nr. 298, S. 47 (1919).

²⁵⁾ Eine Vorstufe zu diesem Gedanken findet sich bei G. Urbain, Ann. chim. phys. 18, 227 (1909).

keit habe ich bereits 1929/30 hingewiesen²⁶⁾, und zwar zog ich zur Erklärung der Phosphoreszenz die zwischen Ionen und den Molekülen des Lösungsmittels herrschenden²⁷⁾ richtenden Kräfte heran. Vor kurzem (1932) hat W. Weyl²⁸⁾ diese Möglichkeit aufgegriffen, um den glasigen Zustand mit Hilfe der Solvatationstheorie zu erklären, ein Versuch, der geeignet ist, das Glas²⁹⁾ aus seiner wissenschaftlichen Sonderstellung³⁰⁾ zu befreien und es in die große Zahl der übrigen Solvate einzureihen.

Die Solvatationstheorie vermag nicht nur die Phosphoreszenz glasig amorpher Körper zu beleuchten, sondern mit ihrer Hilfe wird es möglich, auch die Konstitution mancher Harze und anderer organischer Gläser unserem Verständnis näher zu bringen. Auch die Phosphoreszenzerscheinungen bei Zucker-, Gelatine-³¹⁾- und Borsäurephosphoren³²⁾ lassen sich durch die Solvatationstheorie erklären.

Die Aggregationstemperatur ist natürlich bei den einzelnen Körpern stark verschieden. Sie differiert sogar bei verschiedenen Gläsern ganz beträchtlich, daher kann es nicht wunder-

²⁶⁾ A. Schloemer, Diss. Aachen 1930; Zitat S. 13: „Es liegt nahe, sich vorzustellen, daß bei phosphoreszierenden Körpern der Aufbau der Zentren ähnlich ist einem in verdünnter Lösung befindlichen, hydratisierten gleichartigen Ion [vgl. K. Fajans, Naturw. 9, 729 (1921)]. Handelt es sich doch auch hier nicht um Verbindungen bestimmter stöchiometrischer Zusammensetzung, sondern um eine Lösung eines ionisierbaren Körpers in einem anderen, der dem Wasser recht ähnlich gebaut ist, Oxyde, Sulfide usw.“

²⁷⁾ Vgl. auch J. Errera, Ztschr. phys. Chem., A 138, 322 (1928).

²⁸⁾ W. Weyl u. W. Eitel, Naturw. 20, 422 (1932); W. Weyl, Glastechn. Ber. 10, 541 (1932); W. Weyl u. E. Thümen, Sprechsaal 65, 658 (1932).

²⁹⁾ Hier seien nur einige Aufsätze angeführt, die das Problem „Glas“ von verschiedenen Seiten beleuchten, und die gleichzeitig als Literaturwegweiser dienen können: G. Tammann, Ztschr. anorg. u. allg. Chem. 199, 117 (1931); W. Eitel, Glastechn. Ber. 3, 195 (1925); H. Salmang, Glastechn. Ber. 4, 172 (1926); F. Eckert, Jahrb. Radioakt. u. Elektr. 20, 93 (1923/24); E. Berger, Kolloidbeihfte 36, 1 (1932); P. Bary, Revue Générale des Colloïdes 3, 1 (1925); H. Jackson, Koll.-Ztschr. 28, 219 (1921).

³⁰⁾ G. S. Parks u. H. M. Huffmann, Science 64, Nr. 1658, S. 368 (1926).

³¹⁾ P. Fringsheim, Fluoreszenz u. Phosphoreszenz, 3. Aufl., Berlin 1928, S. 230.

³²⁾ E. Tiede u. A. Ragoß, Ber. 56 (1), 655 (1923).

nehmen, daß der Eintritt der Phosphoreszenzfähigkeit an ein optimales Temperaturintervall gebunden ist, und daß wie bei Gläsern auch bei der Beurteilung der Phosphoreszenz einer Leuchtmasse die Kenntnis der Wärmegeschichte des Materials erforderlich ist.³³⁾

Die vielen Körper³⁴⁾, die bei Normaltemperaturen nicht, dagegen wohl bei tiefen Temperaturen nachzuleuchten vermögen, darf man ohne weiteres als phosphoreszenzfähig bezeichnen. Die Zentren befinden sich bei normalen Temperaturen im Oberen Momentanzustand.

Den räumlichen Aufbau phosphoreszierender Gemische kann man sich etwa folgendermaßen vorstellen:

1. Im Mittelpunkt eines Phosphoreszenzzentrums steht ein aktives Ion oder eine elektrisch differenzierte Atomgruppe.

2. Der aktive Mittelpunkt ist umgeben von Molekülen oder Molekülgruppen. Unter denselben muß eine gewisse Ordnung herrschen. Sie können in verschiedener Weise angeordnet sein.

a) Die Ordnung kann die eines Krystallgitters sein, dessen Gitterordnung durch den aktiven Mittelpunkt gestört wird.

b) Die Ordnung kann auch dieselbe sein, wie sie innerhalb eines Solvates angenommen wird. Dabei spielt das aktive Ion die Rolle des gelösten Stoffes und die „Grundmasse“ die Rolle des Lösungsmittels. Die elektrischen Felder der Moleküle des Lösungsmittels unterliegen der richtenden Kraft des zentralen Ions, so daß sich in jeder Richtung vom Mittelpunkt weg eine rhythmische Folge elektrischer Felder wechselnden Vorzeichens ergibt.

c) Es ist möglich, daß es außer diesen Arten der Anordnung noch mehrere andere gibt.

Die Solvate, die ihre Struktur der Dipolnatur der Moleküle des Lösungsmittels verdanken, entstehen beim Schmelzprozeß

³³⁾ A. Schleede, Chem.-Ztg. 56, 964 (Dez. 1932) spricht aus, „daß eine einfache Krystallisation zur Lumineszenzpräparation nicht hinreichend ist. Es muß eine Schmelzkrystallisation vorliegen.“ Das bedeutet in gewissem Sinne eine Annäherung an die von mir [Angew. Chem. 45, 543 (August 1932)] dargestellten Verhältnisse.

³⁴⁾ E. L. Nichols, Jahrb. f. Radioakt. u. Elektr. 2, 149 (1905); Borissow, Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. 37, 249 (1905); J. v. Kowalski, Phys. Ztschr. 12, 956 (1911).

oder bei der Synthese der Phosphore. Bei schneller Abkühlung, die oft zur Erzeugung gut leuchtender Phosphore notwendig ist, bleiben sie auch bei Normaltemperaturen erhalten. Diese Art der Abkühlung trägt die Schuld an der Entstehung von Spannungen innerhalb der Masse, die selbst wiederum zur Hervorrufung der Phosphoreszenzfähigkeit notwendig zu sein scheinen. Ob diese Spannungen mechanischer oder elektrischer Natur sind, bleibe dahingestellt. Sie würden das Analogon bedeuten zu den obligaten Störungen des Raumgitters der Grundmasse durch die gitterfremden Atome des aktivierenden Metalls in der Gitterbauvorstellung Schleedes. Beiden Auffassungen gemeinsam ist die Annahme eines zentralen Ions, umgeben von rhythmisch wechselnd geladenen Masse-
 teilchen, einerseits den Ionen im Gitter der Grundmasse, andererseits den Dipolen, die im Idealfalle in Kugelform den aktiven Mittelpunkt des Phosphoreszenzzentrums umgeben.

Beide Arten von Phosphoren lassen sich zwanglos in das oben aufgestellte System einreihen, wobei es sicher auch Übergänge zwischen den Extremen gibt.

u

u

p

st

s

e

n

y

]

s

le

a

v

2

I

13

Mitteilung aus dem Laboratorium für Technische Chemie
der Pendschab Universität, Forman Christian College, Lahore (Indien)

Antiseptica und Anthelmintica, I

1-Alkyl-2-naphthole

Von K. Ch. Gulati, S. R. Seth und K. Venkataraman

(Eingegangen am 19. Dezember 1932)

Seitdem Johnson und Lane¹⁾ festgestellt haben, daß die antiseptischen Eigenschaften der Alkylresorcine mit der Länge der Seitenkette zunehmen, während die Giftigkeit sich vermindert, und seitdem der sehr hohe therapeutische Wert des Hexylresorcins als keimtötendes Mittel erkannt wurde²⁾, wurden zahlreiche Versuche zur Herstellung von anderen alkylierten Phenolen³⁾ durchgeführt. Da das β -Naphthol ein bekanntes Antisepticum und Anthelminticum ist, sei im folgenden die Synthese von einer Anzahl 1-Alkyl-2-naphtholen beschrieben.

Ester des β -Naphthols (I) wurden mit Hilfe von Aluminiumchlorid in 1-Acyl-2-naphthole (II) umgelagert und diese nach Clemmensen zu 1-Alkyl-2-naphtholen (III) reduziert. 1-Methyl-⁴⁾ und 1-Äthyl-2-naphthol⁵⁾ sind schon früher beschrieben; die 1-n-Propyl-, 1-n-Butyl-, 1-n-Pentyl- und 1-n-Hexylderivate sind im folgenden neu beschrieben. Die Konstitution der Ketone (II) erschlossen wir aus der bekannten Tatsache, daß durch die Friessche Reaktion β -Naphthylacetat in 1-Acetyl-2-naphthol⁶⁾ übergeführt wird. In jedem Falle haben wir die Ketonnatur

¹⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 43, 348 (1921).

²⁾ Leonard, Journ. Amer. med. Assoc. 83, 2005 (1924); Leonard u. Wood, *ibid.* 84, 1855 (1925) usw.

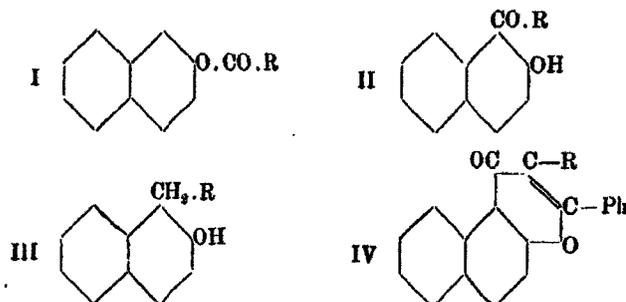
³⁾ Klarmann u. Wowern, Journ. Amer. chem. Soc. 52, 4866 (1930); Brewster u. Harris, *ibid.* 52, 4966 (1930); Cox, *ibid.* 52, 353 (1930).

⁴⁾ Pickart, Ber. 39, 441 (1906).

⁵⁾ Fries u. Engel, Ann. Chem. 439, 243 (1924).

⁶⁾ Fries, Ber. 54, 709 (1921).

der Produkte durch ihre Überführung in 2-Alkyl-naphthoflavone (IV)¹⁾ mittels Benzoesäureanhydrid und Natriumbenzoat



nachgewiesen. Die Gegenwart eines ω -Alkylsubstituenten in den 1-Acyl-2-naphtholen erleichtert die Chromonkondensation so sehr, daß die Naphthoflavone in annähernd quantitativer Ausbeute entstehen.²⁾

Versuchsteil

1-Propionyl-2-naphthol (II; R = —CH₂.CH₃). Eine Lösung von 50 g β -Naphtholpropionat³⁾ in 100 ccm Schwefelkohlenstoff wurde mit 50 g Aluminiumchlorid 1 Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Nach Abdestillation des CS₂ wurde der Rückstand 4 Stunden lang auf 120° erhitzt. Die rötlich braune Masse wurde mit Eiswasser zerlegt, in heißer Natronlauge gelöst, einige Minuten mit Tierkohle behandelt und dann filtriert. Die klare Lösung lieferte beim Ansäuern das gesuchte Keton, das gesammelt, gewaschen, getrocknet und aus Ligroin umkristallisiert wurde. Die langen hellgelben Nadeln (86 g) schmelzen bei 70—71° C.

$C_{19}H_{18}O_2$	Ber. C 78,0	H 6,0
	Gef. „ 78,0	„ 6,1

Die alkoholische Lösung dieses und der anderen 1-Acyl-2-naphthole gibt mit Eisen-3-chlorid eine intensive rotviolette Färbung.

¹⁾ Vgl. Menon u. Venkataraman, Journ. chem. Soc., London 139, 2591 (1931).

²⁾ Vgl. Cheema u. Venkataraman, Journ. chem. Soc., London 141, 919 (1932).

³⁾ Einhorn u. Hollandt, Ann. Chem. 301, 112 (1898).

2-Methyl- β -naphthoflavon (IV; R = $-\text{CH}_3$). Eine innige Mischung von 3 g 1-Propionyl-2-naphthol, 25 g Benzoesäureanhydrid und 5 g Natriumbenzoat wurde 6 Stunden auf 185 bis 190° erhitzt. Das überschüssige Anhydrid wurde durch Kochen mit 130 ccm einer 10prozent. alkoholischen Kalilauge zerlegt; das beim Einrühren in 1 Liter Wasser ausfallende Produkt wurde aus Alkohol umkristallisiert. Die glänzend cremefarbenen Blättchen schmelzen bei 110°.

$\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_2$	Ber. C 88,8	H 4,8
	Gef. „ 88,5	„ 4,8

Diese Substanz zeigt ebenso wie die anderen Naphthoflavone eine glänzend grünblaue Fluorescenz in konzentrierter Schwefelsäure.

1-Propyl-2-naphthol (III; R = $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$). Eine Mischung von 20 g 1-Propionyl-2-naphthol, 110 g Zinkamalgame und 180 ccm mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnter konz. Salzsäure wurde im Sandbade zu gelindem Sieden erhitzt. Von Zeit zu Zeit wurde etwas konz. Salzsäure hinzugegeben und das Kochen fortgesetzt, bis eine mit Natron sorgfältig neutralisierte Probe mit Eisenchlorid keine Violettfärbung mehr lieferte (85 Stunden). Das Gemisch wurde sodann mehrfach mit Äther ausgezogen, die Lösung mit Wasser gewaschen, mit Magnesiumsulfat getrocknet und der Äther vertrieben. Das zurückbleibende Öl wurde im Vakuum zweimal fraktioniert und der bei 143—145°/3 mm übergehende Anteil gesammelt.

1-Propyl-2-naphthol ist ein schwachbraunes dickliches Öl.

$\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}$	Ber. C 83,9	H 7,5
	Gef. „ 84,2	„ 7,6

Die alkoholische Lösung dieses und der anderen Alkyl- β -naphthole färbt sich nicht mit Eisenchlorid.

n-Buttersäure- β -naphthylester (I; R = $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{CH}_3$). Die Chloride der n-Buttersäure, n-Valeriansäure und n-Capronsäure wurden durch Behandlung der betreffenden Säuren mit Thionylchlorid auf dem Wasserbade und nachfolgende Fraktionierung gewonnen (vgl. „Organic Syntheses“ IX, 32). 70 g β -Naphthol wurden mit 80 g Butyrylchlorid 6 Stunden im Ölbad auf 120° C erhitzt. Nach dem Einrühren

in Wasser wurde das Öl in Äther aufgenommen. Hellgelbes Öl; Sdp.₃ 164–165° C.

$C_{14}H_{14}O_2$	Ber. C 78,5	H 6,5
	Gef. „ 78,2	„ 6,6

1-Butyryl-2-naphthol (II; $R = -CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$). Die Darstellung geschah wie bei dem Propionylderivat; die alkalische Lösung lieferte beim Abkühlen glänzende, goldgelbe, rechteckige Blättchen des Keton-Natriumsalzes. Sie wurden in Wasser suspendiert und angesäuert. Das durch Destillation gereinigte Öl zeigte Sdp._{1–3} 167–168° C; Ausbeute 28 g aus 50 g Ester.

$C_{14}H_{14}O_2$	Ber. C 78,5	H 6,5
	Gef. „ 78,4	„ 6,5

2-Äthyl- β -naphthoflavon (IV; $R = -CH_2 \cdot CH_3$). Glänzende graue Nadeln aus Alkohol; Schmp. 112° C.

$C_{21}H_{16}O_2$	Ber. C 84,0	H 5,3
	Gef. „ 84,4	„ 5,0

1-Butyl-2-naphthol (III; $R = -CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$). Die Reduktion wurde ausgeführt wie oben beschrieben. Das Öl hatte Sdp.₃ 190° und wurde beim Stehen fest. Cremefarbene Nadeln aus Petroläther; Schmp. 80–81° C.

$C_{14}H_{16}O$	Ber. C 84,0	H 8,0
	Gef. „ 84,0	„ 8,1

Die Ausbeuten an diesen beiden Alkyl-naphtholen war gering: etwa 20% der Theorie.

n-Valeriansäure- β -naphtholester (I; $R = -CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$). Nach 6stündigem Erhitzen von 39 g β -Naphthol und 51 g Valerylchlorid auf 130° C und Eingießen des Produktes in Wasser wurde das Öl in Äther aufgenommen, die ätherische Lösung mit 10prozent. Natronlauge und dann mit Wasser gewaschen; die getrocknete Lösung hinterließ nach dem Abdestillieren des Äthers ein unter 4 mm Druck bei 166° C siedendes Öl.

$C_{15}H_{16}O_2$	Ber. C 78,9	H 7,0
	Gef. „ 79,0	„ 6,7

1-Valeryl-2-naphthol (II; $R = -CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$). Darstellung und Reinigung wie bei dem Butyrylderivat. Hellorange Öl; Sdp.₁ 165–166° C.

$C_{15}H_{16}O_2$	Ber. C 78,9	H 7,0
	Gef. „ 78,5	„ 6,7

2-Propyl- β -naphthoflavon (IV; R = $-\text{CH}_2\text{.CH}_2\text{.CH}_3$).
Farblose Nadeln; Schmp. 103°.

$C_{22}H_{24}O_2$	Ber. C 84,1	H 5,7
	Gef. „ 84,4	„ 5,6

1-Pentyl-2-naphthol (III; R = $-\text{CH}_2\text{.CH}_2\text{.CH}_2\text{.CH}_3$).
Nach Beendigung der Reduktion wurde die Flüssigkeit vom Zink abgossen und mit auf 180° überhitztem Wasserdampf behandelt. Das ölige Destillat erstarrte und wurde aus Ligroin umkrystallisiert; Ausbeute 1,1 g aus 5 g Keton. Cremefarbene Nadeln, Schmp. 84°.

$C_{18}H_{20}O$	Ber. C 84,1	H 8,4
	Gef. „ 83,6	„ 8,4

Wenn man größere Mengen Keton in Arbeit nahm, verminderte sich die Ausbeute an Alkylnaphthol.

n-Caprinsäure- β -naphtholester (I; R = $-(\text{CH}_2)_4\text{.CH}_3$).
Hellgelbes Öl; Sdp.₁₋₂ 174—176°.

$C_{16}H_{18}O_2$	Ber. C 79,8	H 7,4
	Gef. „ 79,1	„ 7,4

1-Capryl-2-naphthol (II; R = $-(\text{CH}_2)_4\text{.CH}_3$). Hellorange Öl; Sdp.₄ 188—190°.

$C_{16}H_{18}O_2$	Ber. C 79,8	H 7,4
	Gef. „ 78,9	„ 7,5

2-Butyl- β -naphthoflavon (IV; R = $-(\text{CH}_2)_3\text{.CH}_3$).
Lange, glänzende, strohfarbene Nadeln aus Petroläther; Schmp. 103° C.

$C_{22}H_{24}O_2$	Ber. C 84,1	H 6,0
	Gef. „ 83,9	„ 6,1

1-Hexyl-2-naphthol (III; R = $-(\text{CH}_2)_4\text{.CH}_3$). Das Reduktionsprodukt wurde wiederum mit überhitztem Wasserdampf gereinigt. Das ölige Produkt erstarrte allmählich bei der Berührung mit Petroläther und wurde aus diesem Mittel zweimal krystallisiert. Fast farblose, glänzende, rhomboedrische Blättchen, Schmp. 123° C.

$C_{18}H_{20}O$	Ber. C 84,2	H 8,7
	Gef. „ 84,2	„ 8,9

Die Alkyl- β -naphthole zeigen die Reaktionen des β -Naphthols. Ihre alkalische Lösung gibt beim Kochen mit einigen Tropfen Chloroform eine blaue Farbe, die beim Stehen langsam verschwindet. Mit warmer alkoholischer Pikrinsäure lieferten die alkoholischen Lösungen beim Abkühlen orangefarbene Pikrate.

Der eine von uns, Khushal Chand Gulati, dankt der Leitung der Pendschab-Chemie-Stiftung in Lahore für die Verleihung eines Stipendiums, das ihm die Mitarbeit bei dieser Untersuchung ermöglichte.

9/15-20

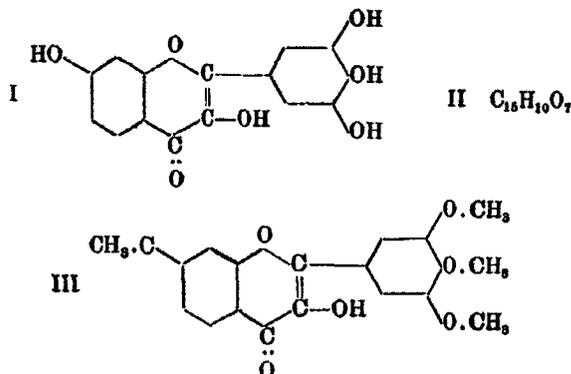
Mitteilung aus dem Technisch-chemischen Laboratorium
der Pendschab Universität, Forman Christian College, Lahore (Indien)

Der Farbstoff des Akazienholzes

Von Kushal Chand Gulati und Krishnasami Venkataraman

(Eingegangen am 6. März 1933)

Die Konstitution eines 3, 7, 3', 4', 5'-Pentahydroxyflavons (I) wurde dem Farbstoff des Akazienholzes (II) von Schmid und Tadros¹⁾ sowie von Brass und Kranz²⁾ zugeschrieben. Dieses Pentahydroxyflavon ist von Badhwar, Kang und Venkataraman³⁾ synthetisch hergestellt worden



durch Kondensation von ω -Methoxyresacetophenon mit Trimethylgallussäureanhydrid und Natriumtrimethylgallat und Behandlung des dabei entstehenden 7-Hydroxy-3, 3', 4', 5'-tetramethoxyflavons (III) mit Jodwasserstoffsäure. Der Schmelzpunkt des Pentahydroxyflavons wurde zu 310—312° bestimmt. Die Substanz (II) schmilzt bei 310—315° „nach vorläufiger

¹⁾ Ber. 65, 1689 (1932).

²⁾ Ann. Chem. 499, 175 (1932).

³⁾ Journ. chem. Soc., London 141, 1107 (1932).

Reinigung und bei 325—330° nach mehrfachem Umkrystallisieren. Die Farbreaktionen von (I) und (II) ähneln sich; der Unterschied bei der Eisenchloridreaktion ist ausschließlich auf die Verschiedenheit der Flavonkonzentration zurückzuführen. Wir haben das Acetat der Verbindung III in Acetonlösung mit Dimethylsulfat und Natriumhydroxyd methyliert und dabei den Pentamethyläther gewonnen, der aus Methanol in glänzenden farblosen Nadeln vom Schmp. 148° krystallisiert (Brass und Kranz geben gleichfalls 148° an).

$C_{20}H_{20}O_7$	Ber. C 64,5	H 5,4
	Gef. „ 64,8	„ 5,5

Da nun aber das Pentaacetat der Substanz (II) bei 224°C nach Brass und Kranz schmilzt (Schmid und Tadros geben 216° an), während für das Pentaacetat von (I) der Schmp. 175 bis 176° gefunden wurde, haben wir die Arbeit von Badhwar, Kang und Venkataraman wieder aufgenommen. Das Acetat der Verbindung (III) wurde wiederholt aus Methanol umkrystallisiert und die gereinigte Verbindung mittels siedender Jodwasserstoffsäure und Essigsäureanhydrid entmethyliert. Das beim Abkühlen ausfallende dunkelorange-farbene Jodhydrat von (I) wurde in einem Glasfrittentrichter gesammelt und nach Suspendieren in siedendem Eisessig durch Zugabe des gleichen Volumens Wasser zerlegt. Die so erhaltenen hellgelben Nadeln färben sich bei 295—300° dunkel und schmelzen unter Zersetzung bei 310—312°; Umkrystallisation erhöhte den Schmelzpunkt nicht; infolge der tiefrot-schwarzen Färbung ist das Schmelzen schwierig zu beobachten.¹⁾

Kocht man die Substanz mit Essigsäureanhydrid und einem Tropfen Pyridin 2 Stunden lang und rührt dann in Wasser ein, so erhält man ein Produkt (A), das bei 223—224° schmilzt, nach Krystallisation aus Methanol bei 225°. Dadurch wird die von Brass und Kranz der Substanz (II) zugeschriebene Konstitution bestätigt.

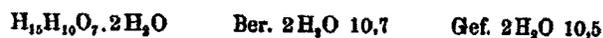
Krystallisiert man jedoch die Substanz (A) aus 50prozent. Essigsäure um, so sintert sie bei 195° und schmilzt bei 203°

¹⁾ Wir sandten eine Probe des synthetischen Flavons an Herrn Prof. K. Brass mit der Bitte, es mit dem Farbstoff aus Akazienholz zu vergleichen.

bis 207°; der Anteil, den man aus der Mutterlauge mit Wasser ausfällt, schmilzt unscharf bei 145—178°, und durch Umkrystallisieren aus Benzol kommt man zu einem Produkt (B) vom Schmp. 177—178°C, das mit dem Acetat von Badhwar, Kang und Venkataraman identisch ist. Substanz (B) kann man aus (A) erhalten durch sehr langsame Krystallisation aus Methanol oder durch Anarbeiten der Mutterlauge. Wir schließen daraus, daß das Pentaacetat von (I) in zwei dimorphen Formen existiert, wenn wir auch vorderhand die Bedingungen der gegenseitigen Umwandlung noch nicht genau zu präzisieren vermögen.

Die Hydrolyse von (A) mit 50% Salzsäure und Krystallisation aus Alkohol lieferte die Verbindung (I) in gelben Nadeln, die sich bei 305° dunkel färben und unter Zersetzung bei 310—312° schmelzen; wiederholtes Krystallisieren aus Alkohol änderte die Zersetzungstemperatur nicht. Möglicherweise existieren auch (I) und (II) in dimorphen Formen vom Schmelzpunkt 310—312° und 325—330°; wir haben aber die letztere noch nicht gewinnen können. Derartiger Dimorphismus ist bei Flavonderivaten nichts seltenes; als Beispiele seien genannt: Lotoflavin-trimethyläther, Quercetagetin-hexamethyläther und Scutellarein-6,4'-dimethyläther.

Badhwar, Kang und Venkataraman haben alle von ihnen hergestellten Verbindungen nach dem Trocknen bei 120° analysiert. Wir haben jetzt beobachtet, daß die Verbindung (I), wenn sie direkt nach der Entmethylierung krystallisiert oder über das Acetat dargestellt wird, 2 Mol. Wasser enthält.



Brass und Kranz beschrieben vier Formen: das Anhydrid und die Hydrate mit 1H₂O, 1,5H₂O und 2H₂O.

Die Verbindung (I) zeigt eine höchst charakteristische Farb-reaktion mit Wasser und verdünnter Alkalilauge, die von Brass und Kranz beschrieben wurde. Es ist bekannt, daß Myricetin diese Reaktion liefert. Wir haben jedoch folgendes beobachtet: Suspendiert man 5,7,3',4',5'-Pentahydroxyflavon oder 5,8,9',4',5'-Pentahydroxyflavon in wenig Wasser und schüttelt mit einem Tropfen verdünntem Alkali oder Ammoniak, so färbt sich das Gemisch im ersteren Falle durchgehend

grüngelb, im zweiten tief orange.¹⁾ Die Farbänderung, die die Verbindung (I) und Myricetin durch Alkali erfahren, muß also auf die Gegenwart der Hydroxyle in 3,3',4',5'-Stellung und nicht nur in 3',4',5'-Stellung des Flavons zurückgeführt werden [vgl. dazu Anderson und Perkin²⁾]. Wir müssen jedoch darauf hinweisen, daß Gossypetin, 3,5,7,8,3',4'-Hexahydroflavon einen ähnlichen Farbumschlag zeigt; vgl. Baker, Nodzu und Robinson³⁾; Perkin.⁴⁾

Dr. Fritz Burkhardt lenkte unsere Aufmerksamkeit auf seine Synthese⁵⁾ des 3',4',7,8-Tetrahydroxyflavons (Badhwar u. Mitarb., a. a. O.). Wir geben die von den letzteren gefundenen Schmelzpunkte wieder und setzen die von Dr. Burkhardt beobachteten zum Vergleich in Klammern daneben: Tetrahydroxyflavon, 309—310° u. Zers. (316°); Tetramethyläther 198—199° (200°); Tetraacetat 218° (216°).

¹⁾ Badhwar u. Mitarb., Journ. chem. Soc., London 141, 1107 (1932).

²⁾ Journ. chem. Soc., London 139, 2625 (1931).

³⁾ Journ. chem. Soc., London 135, 80 (1929).

⁴⁾ Journ. chem. Soc., London 75, 826 (1899).

⁵⁾ Jahrbuch der Philosophischen Fakultät II der Universität Bern, Bd. V, 1925.

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Marburg

I. Über Hydroxylaminderivate des Benzalacetophenons und des Dibenzoyl-methans

Von K. v. Auwers und H. Müller

(Eingegangen am 16. März 1933)

Bei Untersuchungen über die Konfiguration von Oximen und den Verlauf der Beckmannschen Umlagerung¹⁾ spielte u. a. die Frage eine Rolle, auf welchem Wege aus ungesättigten Ketonen vom Typus des Benzalacetophenons Isoxazoline entstehen können. Um hierüber Klarheit zu bekommen, sah man sich genötigt, die Einwirkung von Hydroxylamin auf das genannte Keton näher zu studieren, da die in der Literatur hierüber vorliegenden Angaben sich z. T. widersprechen.

Die ersten Mitteilungen über Oxime des Benzalacetophenons wurden gleichzeitig von Rupe und Schneider²⁾ und von C. Goldschmidt³⁾ veröffentlicht. Erstere Autoren erhitzten eine alkoholische Lösung des Ketons mit der 1 $\frac{1}{2}$ fach molekularen Menge freien Hydroxylamins — ohne Überschuß von Alkali — 3 Stunden auf dem Wasserbad und erhielten dabei einen Körper vom Schmp. 107—108°, der nach seinen Eigenschaften unzweifelhaft ein Oxim war. Das Auftreten eines Isoxazolins beobachteten Rupe und Schneider nicht; dagegen gewannen sie eine solche Verbindung, das 3,5-Diphenyl-isoxazolin, als sie freies Hydroxylamin in der Wärme auf Benzalacetophenon-hydrochlorid, $C_6H_5 \cdot CHCl \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$, einwirken ließen. Den Schmelzpunkt der Substanz fanden sie bei 73°.

C. Goldschmidt behandelte Benzalacetophenon mit der äquimolekularen Menge freien Hydroxylamins und kristallisierte

¹⁾ Auwers u. M. Seyfried, Ann. Chem. 484, 178 (1930); Auwers u. Brink, Ann. Chem. 493, 218 (1932); Dies. Journ. [2] 133, 154 (1932).

²⁾ Ber. 28, 966 (1895).

³⁾ Ber. 28, 986 (1895).

das Rohprodukt aus Benzol um. Die so gewonnenen Substanzen vom Schmp. 68° und 140° sah Goldschmidt als stereoisomere Oxime an, macht aber keine näheren Angaben über sie. Nur soll die höher schmelzende Verbindung beim Liegen langsam in die andere übergehen.

Erneut wurde die Umsetzung zwischen Benzal-acetophenon und Hydroxylamin von Claus¹⁾ und O. Weitz²⁾ untersucht. Diese Autoren fanden, daß die Reaktion unter beliebigen äußeren Bedingungen regelmäßig zu 3 Produkten führt: zum Diphenyl-isoxazolin vom Schmp. 73° und zu 2 isomeren Oxamino-oximen, $C_6H_5 \cdot CH(NH \cdot OH) \cdot CH_2 \cdot C(:NOH) \cdot C_6H_5$, von denen das eine bei 150°, das andere bei 218° schmilzt. Alkalien lagern nach ihrer Angabe das niedriger schmelzende Isomere in das höher schmelzende um. Ein einfaches Oxim des Benzal-acetophenons wurde, wie Claus ausdrücklich hervorhebt, in keinem Falle erhalten.

Die nächste eingehende Untersuchung über die Oximierung des Benzal-acetophenons führte — auf Veranlassung von J. Wislicenus — H. Fleck³⁾ aus. Im Gegensatz zu Claus und Weitz stellte er fest, daß die Umsetzung je nach den Arbeitsbedingungen in verschiedener Weise verläuft und meist ein recht verwickeltes Gemisch von Substanzen liefert. Bei seinen Versuchen, die Fleck sämtlich in methylalkoholischer Lösung anstellte, konnte er nicht weniger als 7, teils bekannte, teils neue Reaktionsprodukte isolieren. Zu den bekannten zählten das normale Oxim vom Schmp. 107—108°, das 3,5-Diphenyl-isoxazolin, ferner dessen Oxydationsprodukt, das bei 140—141° schmelzende 3,5-Diphenyl-isoxazol, und ein Oxamino-oxim vom Schmp. 208—209°, das offenbar mit dem Körper identisch war, für den Claus und Weitz den Schmelzpunkt zu 218° angeben.

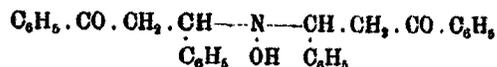
Eine bei 190° schmelzende Verbindung war zwar bereits von Rupe und Schneider beobachtet, jedoch nur gelegentlich und in so schlechter Ausbeute gewonnen worden, daß ihre Zusammensetzung nicht ermittelt werden konnte. Fleck zeigte, daß die Substanz glatt durch Umsetzung von 1 Molekül Hydr-

¹⁾ Dies. Journ. [2] 54, 405 (1896).

²⁾ Dissert., Freiburg i. Br. 1898.

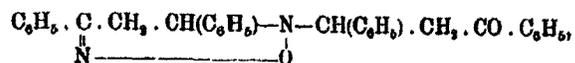
³⁾ Dissert., Leipzig 1903.

oxylamin mit 2 Molekülen Benzal-acetophenon entsteht und der Formel



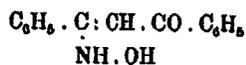
entspricht. Man kann sie als Di- $[\alpha$ -acetyl-benzyl]-hydroxylamin bezeichnen, doch soll sie hier der Kürze halber einfach „Biderivat“ genannt werden.

Neben diesem Körper trat mitunter eine Substanz vom Schmp. 294° auf, die nach Fleck das Anhydrid eines Monoxims vom Biderivat,



darstellt.

Endlich wurde von Fleck hin und wieder in sehr geringer Menge ein bei 164° schmelzender Körper erhalten, den er als ein β -Hydroxylamino-benzal-acetophenon von der Formel



auffaßte. An die Möglichkeit, daß diese Substanz ein Oxim des Dibenzoyl-methans sein könne, hat Fleck zwar gedacht, jedoch übersehen, daß ein solches Monoxim bereits einige Jahre zuvor von J. Wislicenus beschrieben war und bei 165° schmilzt, der Verdacht, daß beide Substanzen identisch seien, daher nahe lag.

Welche Reaktionsprodukte jeweils entstehen, und wie sich ihr Mengenverhältnis gestaltet, hängt nach Fleck, im Gegensatz zu den Beobachtungen von Claus und Weitz von den Versuchsbedingungen ab, wobei Temperatur, relative Menge des Hydroxylamins und An- oder Abwesenheit von Lauge in erster Linie von Einfluß sind. Ist das Keton im Überschuß vorhanden und kein freies Alkali zugegen, so bildet sich überwiegend das Biderivat, das Hydroxylamin greift also dann vorzugsweise an der Doppelbindung an. Vergrößert man die Menge und Konzentration des Hydroxylamins, so findet neben der Anlagerung in steigendem Maß Kondensation an der Carbonylgruppe statt; dementsprechend sinkt die Ausbeute an Biderivat, und an seine Stelle tritt mehr und mehr das Oxaminoxim. Ähnlich wirkt höhere Temperatur. Alkali erleichtert

bekanntlich in der Regel die Oximierung bedeutend. Das zeigt sich auch beim Benzal-acetophenon, denn die Bildung von normalem Oxim wird durch seine Gegenwart begünstigt. Gleichzeitig verstärkt es die oxydierende Wirkung des Hydroxylamins; beispielsweise entsteht nur in alkalischer Lösung das Diphenyl-isoxazol in reichlicher Menge.

Mit salzsaurem Hydroxylamin konnte Fleck das Keton weder in siedender alkoholischer Lösung, noch im Rohr bei 110° bis 120° kondensieren. Im Widerspruch dazu zeigten Henrich und Raab¹⁾, daß beim Kochen einer absolut-alkoholischen Lösung von salzsaurem Hydroxylamin und Keton, die mit 1 Tropfen konz. Salzsäure versetzt ist, das Oxim entsteht, dessen Schmelzpunkt die Autoren etwas höher als die früheren Beobachter, nämlich bei 115—116°, fanden. In alkalischer Lösung gewannen sie als einziges Reaktionsprodukt das von ihnen als raumisomeres Oxim betrachtete 3,5-Diphenyl-isoxazolin, das nach ihnen gleichfalls etwas höher, bei 75°, schmilzt.

Man sieht aus dem vorstehenden Bericht, wie sehr in mancher Beziehung die Beobachtungen der einzelnen Forscher voneinander abweichen. Außerdem wirkt aber eine ganze Reihe von Angaben über Entstehung, Umwandlungen und Umlagerungen einzelner Verbindungen befremdend, so daß zur Klärung der Verhältnisse eine genaue Nachprüfung erforderlich war.

Zunächst wurden die Fleckschen Versuche nachgearbeitet und durch einige weitere ergänzt.

Wenig Arbeit machte die Einwirkung von salzsaurem Hydroxylamin auf das Keton, da durch den positiven Ausfall der Henrichschen Versuche bereits entschieden war, daß zwischen beiden eine Umsetzung möglich ist. Um zu prüfen, ob etwa die Verwendung von wasserhaltigem Alkohol oder das Fortlassen des Tropfens Salzsäure das Versagen bei den Fleckschen Versuchen bedingt habe, kochte man Benzal-acetophenon mit der 2fach molekularen Menge salzsauren Hydroxylamins erstens in gewöhnlichem Alkohol unter Zusatz von 1 Tropfen konz. Salzsäure und zweitens in absolutem Alkohol ohne Salz-

¹⁾ Ann. Chem. 361, 182 (1907).

säure. Beidemale erhielt man jedoch neben anderen Produkten das normale Oxim; es bleibt somit rätselhaft, weshalb Fleck selbst bei höherer Temperatur keine Umsetzung erzielen konnte.

Eingehender haben wir uns mit dem „Oxamino-oxim“ beschäftigt, dessen Schmelzpunkt von Fleck zu 208–209°, von Claus und Weitz zu 218° angegeben wird. Wir fanden ihn bei langsamem Erhitzen zwischen 208° und 210°, bei raschem etwa bei 212–213°. Zu seiner Formulierung der Substanz kam Fleck, abgesehen von den Analysen, durch die Beobachtung, daß der Körper „fast rein und in quantitativer Ausbeute“ entstehe, wenn man auf 1 Mol. Benzal-acetophenon 2 Mol. freies Hydroxylamin einwirken läßt. Nach unseren Erfahrungen ist dies jedoch nicht der Fall, vielmehr erhielten wir nur etwa halb so viel, da sich andere Produkte daneben bildeten. Dies war an sich kein Grund, jene Formulierung abzulehnen; gegen sie sprach jedoch die Tatsache, daß der Körper durch Mineralsäuren mit Leichtigkeit in 3,5-Diphenylisoxazol verwandelt wurde, während aus einem Oxamino-oxim das entsprechende Isoxazolin entstehen sollte. Zudem erweckten auch die analytischen Daten Flecks Zweifel an der Zusammensetzung der Substanz, während allerdings die von Weitz angegebenen Zahlen auf die angenommene Formel stimmen.

Die Nachprüfung ergab, daß der Körper 2 Wasserstoffatome weniger enthält, also kein Oxamino-oxim, sondern ein Dioxim des Dibenzoyl-methans ist. Damit ist die Bildung des Isoxazols bei der Zersetzung durch Säuren erklärt, ebenso das Verhalten der Substanz gegen Fehlingsche Lösung, auf die sie erst in der Hitze einwirkt, während Verbindungen mit einer primär oder sekundär gebundenen Gruppe NH.OH schon in der Kälte reduzierend wirken.

Das Dioxim kann nur aus einem zuvor gebildeten Oxamino-oxim entstanden sein, das ungewöhnlich leicht oxydierbar ist. Wegen dieser Eigenschaft wurde dieses Produkt von Fleck nicht gefaßt, da er die Mischungen von Keton und Hydroxylamin entweder tagelang stehen ließ oder lange Zeit kochte, und das Oxamino-oxim dabei ganz oder zum größten Teil oxydiert wurde. Auch wir sind diesem Körper erst begegnet, als wir nach einer Vorschrift von Weitz das Keton mit überschüssigem Hydroxylamin und Alkali erheblich kürzere

Zeit auf dem Wasserbad erhitzten. Wir gewannen neben dem Dioxim (209°) eine Verbindung, die der von Weitz gegebenen Beschreibung entsprach; nur fanden wir den Schmelzpunkt bei 146—147° statt 150°. Da der Körper kalte Fehlingsche Lösung sofort reduziert, enthält er tatsächlich eine Oxamino-Gruppe. Seine Verwandlung in das Dioxim, die unter dem Einfluß von Alkalien erfolgt, ist somit keine Isomerisierung, sondern ein Oxydationsprozeß.

Die Vorstufe zur Bildung des Oxamino-oxims muß das Anlagerungsprodukt $C_6H_5 \cdot CH(NH \cdot OH) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$ sein, denn der andere, theoretisch denkbare Weg: Anlagerung von Hydroxylamin an das Benzal-acetophenonoxim kommt nicht in Betracht, da dieses Oxim von Hydroxylamin nicht angegriffen wird. Gefaßt worden ist dieses Zwischenprodukt noch nicht, weil es sich offenbar zu rasch verändert. Dabei kann entweder das Oxamino-oxim entstehen, oder — durch Oxydation — ein Monoxim des Dibenzoyl-methans. Wie bereits bemerkt, hat Fleck dieses Oxim unter den Reaktionsprodukten aufgefunden, jedoch erhielt er es nicht regelmäßig und nur in ganz geringer Menge. In besserer Ausbeute — etwa 30% d. Th. — gewannen wir den Körper, als wir die 2 fach molekulare Menge Hydroxylamin 14 Tage lang bei gewöhnlicher Temperatur auf Benzal-acetophenon einwirken ließen. Er erwies sich als identisch mit einem Präparat vom Schmp. 165°, das nach der Vorschrift von J. Wislicenus¹⁾ aus Dibenzoyl-methan und überschüssigem Hydroxylamin dargestellt worden war.

Fleck hielt die Substanz für alkaliumlöslich und darum für kein echtes Oxim. In Wirklichkeit wird sie aber, wie schon Wislicenus feststellte, von wäßrigen Laugen aufgenommen. Da man jedoch diese Löslichkeit auf eine durch das Alkali bewirkte Umlagerung zurückführen könnte, und auch Ruhemann und Watson²⁾ die Hydroxylamino-Formel bevorzugten, haben wir, um jeden Zweifel auszuschließen, die Verbindung spektrochemisch untersucht. Aus den in Chinolin ausgeführten Bestimmungen berechnen sich folgende spezifische Exaltationen:

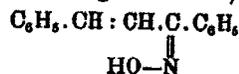
¹⁾ Ann. Chem. 308, 250 (1899).

²⁾ Journ. chem. Soc., London 86, 456 (1904).

	$E\Sigma_a$	$E\Sigma_D$	$E(\Sigma_\beta - \Sigma_a)$
Ber. für Oxim-Formel	+ 0,24	+ 0,30	+ 26%
„ „ Hydroxylamino-Formel	+ 0,18	+ 0,23	+ 24%

Diese Zahlen schließen die Hydroxylamino-Formel mit Sicherheit aus, denn ein Körper von dieser Konstitution müßte, wie früher¹⁾ in anderem Zusammenhang dargelegt wurde, sehr hohe Exaltationen aufweisen. Zur Oxim-Formel passen dagegen die Werte, wenn auch die Überschüsse im Brechungsvermögen etwas kleiner sind, als man nach Analogien erwarten sollte. Die Verbindung ist demnach ein normales Monoxim des Dibenzoyl-methans.

Es bleibt noch ein Wort über die Angaben von C. Goldschmidt zu sagen. Der von ihm erhaltene Körper vom Schmp. 68°, über dessen Eigenschaften er nichts bemerkt, war ohne Zweifel kein Oxim, sondern das 3,5-Diphenyl-isoxazolin. In der bei 140° schmelzenden Substanz, die freiwillig beim Liegen in das Isoxazolin überging, könnte man, wenn man diese Beobachtung als richtig annimmt, ein labiles *syn*-Oxim



vermuten. Nach unseren Erfahrungen war jedoch von vornherein die Existenz einer solchen Verbindung zu bezweifeln, und tatsächlich gelang es uns nicht, bei der Nacharbeitung des Goldschmidtschen Versuchs ein Produkt vom konstanten Schmp. 140° zu isolieren oder die freiwillige Umwandlung des alkalilöslichen Teils des Reaktionsgemisches in das Diphenylisoxazolin zu beobachten. Dieser erwies sich vielmehr als eine Mischung von Dioxim (209°) und Biderivat (190°). Es ist natürlich nicht ausgeschlossen, daß infolge irgendeines günstigen Umstandes Goldschmidt doch eine Substanz von den angegebenen Eigenschaften gewonnen hat, aber da keinerlei weitere Angaben über sie gemacht werden, muß der Befund vorläufig als unwahrscheinlich bezeichnet werden.

Auf Grund aller bis jetzt vorliegender Beobachtungen läßt sich von der Umsetzung des Benzal-acetophenons mit Hydroxylamin folgendes Bild entwerfen:

Freies Hydroxylamin greift, solange neben ihm kein anderes Alkali vorhanden ist, in der Kälte zunächst an der

¹⁾ Ber. 64, 1811 (1931).

Doppelbindung an, wie es der Harriesschen Regel entspricht. Es entsteht also, wie in ähnlichen Fällen, zuerst ein gesättigtes β -Oxamino-keton. Eigenartig ist nur, daß diese Substanz sich bei vorhandenem Überschuß von Keton mit einem zweiten Molekül Keton zusammenlagern kann, wodurch das Biderivat (190°) entsteht. Man darf dies wohl auf eine besonders starke Anlagerungsfähigkeit der Doppelbindung zurückführen. Ist im Gegenteil ein Überschuß von Hydroxylamin in der Flüssigkeit, so reagiert das Oxamino-keton mit diesem weiter, und es kommt zur Bildung des Oxamino-oxims (147°). Eine dritte Art von Umwandlung kann das primäre Reaktionsprodukt dadurch erleiden, daß es durch Oxydation in das Dibenzoyl-methan-monoxim (165°) übergeht. Entsprechend wird das Oxamino-oxim zum Dibenzoyl-methan-dioxim (209°) oxydiert.

Neben diesen Hauptprodukten der Reaktion tritt die Bildung des normalen Benzal-acetophenon-oxims ganz zurück, weil das benachbarte Phenyl den Angriff auf das Carbonyl erschwert.

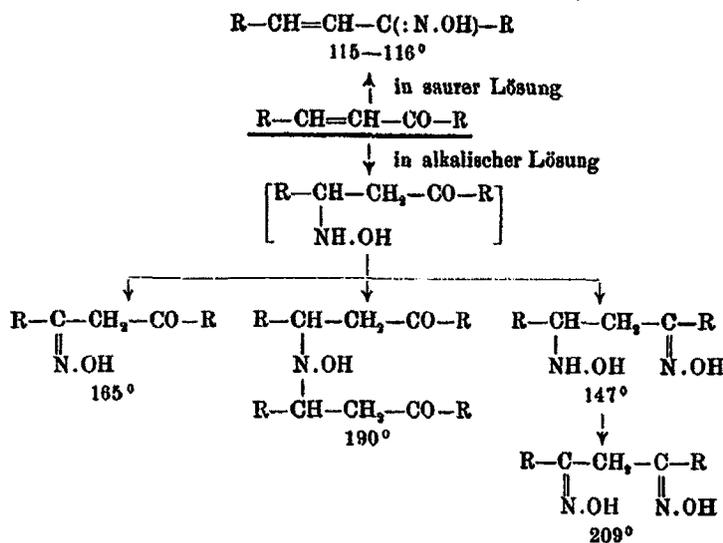
Arbeitet man in der Hitze, so nimmt die Menge des Oxims etwas zu; noch mehr aber wird die Entstehung des Diphenyl-isoxazolins (75°) gefördert, das in der Kälte nur als Nebenprodukt auftritt. Besonders reichlich entsteht das Isoxazolin, wenn freies Alkali zugegen ist; wieweit es dabei zum Diphenyl-isoxazol oxydiert wird, hängt von den Versuchsbedingungen ab. Welche Erklärungsmöglichkeiten für die Bildung des Isoxazolins bestehen, soll in der zweiten der nachstehenden Mitteilungen besprochen werden.

Gegenüber dem verwickelten Verlauf der Umsetzung zwischen Benzal-acetophenon und freiem Hydroxylamin gestalten sich die Verhältnisse sehr einfach, wenn man salzsaures Hydroxylamin einwirken läßt, wenigstens wenn man nach dem Henrichschen Verfahren in absolutem Alkohol arbeitet und 1 Tropfen freier Salzsäure zufügt. Unter diesen Umständen erhält man das normale Oxim meist in vortrefflicher Ausbeute, manchmal so gut wie ausschließlich.¹⁾ Anlagerung an die Doppel-

¹⁾ Mitunter ließ sich jedoch das Rohprodukt nur schwer auf den vorgeschriebenen Schmelzpunkt bringen, so daß die Menge des völlig gereinigten Endproduktes nur etwa halb so groß war.

bindung findet also gar nicht oder nur in untergeordnetem Maße statt. Bemerkenswert ist, daß von den seinerzeit untersuchten 6 strukturisomeren Methoxy-derivaten des Benzalacetophenons 5 sich ähnlich verhalten, das p-Anisal-acetophenon jedoch auch in saurer Lösung bei weitem als Hauptprodukt ein Isoxazolin liefert.¹⁾

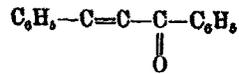
Einen Überblick über die geschilderten Zusammenhänge gibt das folgende Schema. Die Frage nach der Entstehungsweise des Diphenyl-isoxazolins und -isoxazols bleibt dabei zunächst offen. In den Formeln bedeutet R Phenyl.



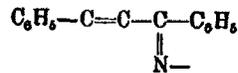
Bemerkenswert ist, daß die Anlagerungsfähigkeit der Äthylenbindung, die, wie bereits hervorgehoben wurde, im Benzalacetophenon sehr ausgeprägt ist, in dessen Oxim dem Hydroxylamin gegenüber erloschen erscheint, denn diese Verbindung läßt sich auf keine der üblichen Weisen durch weitere Behandlung mit Hydroxylamin in ein Oxamino-oxim oder Dioxim verwandeln. Ob es unter besonderen Bedingungen, etwa bei hoher Temperatur, möglich wäre, wurde noch nicht untersucht. Daß das Ausbleiben des Anlagerungsprozesses im Oxim etwa durch räumliche Verhältnisse bedingt sei, indem das Hydroxyl

¹⁾ Vgl. Ann. Chem. 493, 223 (1932).

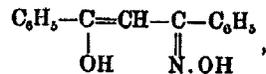
der Oximinogruppe in *syn*-Stellung zur Doppelbindung hindernd wirkt, ist kaum anzunehmen, da die Beobachtungen an anderen ungesättigten Oximen dagegen sprechen, und außerdem Halogenatome ohne Schwierigkeit an die Doppelbindung des Oxims herantreten. Man muß sich daher vorläufig mit der Feststellung begnügen, daß das System



anlagerungsfähiger ist als die Atomgruppierung



In der Indifferenz gegen Hydroxylamin gleicht dem Benzal-aceto-phenon-oxim das Monoxim des Dibenzoyl-methans, denn es läßt sich nicht nach den gewöhnlichen Methoden in das Dioxim des Diketons überführen. Schreibt man die Formel des Monoxims



so tritt die Analogie auch formal zu Tage; da aber neben diesem Enol in Lösung auch das Keton vorhanden sein muß, steht man vor der Frage, warum das zweite Carbonyl nicht auch mit Hydroxylamin reagiert; eine Frage, auf die es gleichfalls noch keine befriedigende Antwort gibt.

Nach dem Gesagten läßt sich das Dioxim des Dibenzoyl-methans vorläufig nicht direkt, sondern nur auf einem Umweg gewinnen: man muß zunächst an die Äthylenbindung des Benzal-acetophenons Hydroxylamin anlagern, dann das entstandene Produkt mit einem zweiten Molekül Hydroxylamin kondensieren und zum Schluß das nun vorliegende Oxaminoxim zum Dioxim oxydieren.

Die beim Benzal-acetophenon und Dibenzoyl-methan gemachten Erfahrungen dürfen jedoch nicht unbeschränkt auf andere ungesättigte Ketone und 1,3-Diketone übertragen werden; beispielsweise liegen beim Benzal-aceton und Benzoyl-aceton die Verhältnisse wesentlich anders (vgl. die nachstehende Mitteilung).

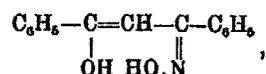
Vor der Beschreibung der einzelnen Versuche erscheint es zweckmäßig, charakteristische Eigenschaften und Umwandlungen der im Vorstehenden erwähnten Verbindungen zu besprechen und dabei gleichzeitig unzutreffende Literaturangaben zu berichtigen.

Über das normale Benzal-acetophenon-oxim (115° bis 116°) ist nichts Neues zu berichten.

Vom Diphenyl-isoxazolin (75°) und Diphenyl-isoxazol (140°) sei bemerkt, daß Fleck die erste Verbindung durch Kochen mit natronalkalischer Hydroxylaminlösung in die zweite überführen konnte, jedoch blieb die Umwandlung unvollständig. Ebenso verlief auch der umgekehrte Prozeß: Reduktion des Isoxazols zum Isoxazolin durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf 130°, nicht glatt.

Das Biderivat (190°) hat Fleck durch ein Benzoylderivat vom Schmp. 166—168° charakterisiert, das entweder durch Erhitzen mit Benzoylchlorid oder nach der Schotten-Baumannschen Methode gewonnen wurde. Mit salzsaurem Hydroxylamin konnten wir das Biderivat nicht zur Umsetzung bringen; durch freies Hydroxylamin in Gegenwart von Natronlauge wird er unter gewissen Bedingungen gespalten (vgl. die zweite der folgenden Mitteilungen). Das bei 294° schmelzende Anhydrid eines Monoxims des Biderivates haben wir, wie Fleck, nur als gelegentliches Nebenprodukt, nicht durch Synthese aus dem Biderivat, erhalten. Untersucht haben wir den Körper nicht.

Daß das Monoxim des Dibenzoyl-methans (165°) durch Mineralsäuren sehr leicht in 3,5-Diphenyl-isoxazol verwandelt wird, hat bereits J. Wislicenus festgestellt. Die Enolformel des Körpers,



erklärt den Vorgang ohne weiteres. Gegen Essigsäure ist das Oxim weniger empfindlich, so daß man es durch sie aus alkalischen Lösungen ausfällen kann. In der Hitze wird das Oxim auch durch Laugen in das Isoxazol übergeführt.

Das Oxamino-oxim (147°) ist zuerst von Claus und Weitz erhalten und in seiner Natur erkannt worden, jedoch

sind die Angaben, die Weitz in seiner Dissertation über das chemische Verhalten des Körpers macht, zum großen Teil unvereinbar mit der angenommenen Konstitution und haben sich dementsprechend bei der Nachprüfung als falsch erwiesen. So soll nach Weitz die Substanz nach viertelstündigem Erwärmen mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad oder beim Kochen einer ätherischen Lösung mit Phosphorpentachlorid nicht angegriffen werden, während sie in Wirklichkeit dabei tiefgreifende Veränderungen erleidet. Ferner gibt Weitz an, daß die Verbindung in verdünnten Säuren unlöslich sei und unverändert bleibe, wenn man sie mit verdünnter Salzsäure im Rohr auf 180—200° erhitze, dagegen in Benzal-acetophenon und Hydroxylamin zerlegt werde, wenn man Salzsäure 1:1 bei einer Temperatur von 130—150° auf sie einwirken lasse. Dem entgegen ergaben unsere Versuche, daß das Oxamino-oxim in verdünnten Säuren löslich ist und durch Salzsäure vom Platz schon auf dem Wasserbad in der angegebenen Weise gespaltet wird.

Interessanter ist, daß das Oxamino-oxim durch kurzes Kochen mit Ameisensäure der Hauptsache nach in 3,5-Diphenyl-isoxazol verwandelt wird. Es findet also nicht hydrolytische Spaltung statt, wie unter dem Einfluß von Salzsäure, sondern das eine Stickstoffatom bleibt am Kohlenstoff haften, und unter Austritt von Ammoniak und 2 Mol. Wasser entsteht der Ring des Isoxazols.

Gleichfalls Diphenyl-isoxazol entsteht nach Weitz, wenn man das Oxamino-oxim sublimiert oder mit Chromsäure oxydiert. Wir haben dies nicht nachgeprüft, da wir bei einem ähnlichen Oxamino-oxim entsprechende Beobachtungen gemacht haben, mithin an der Richtigkeit dieser Angaben nicht zweifeln.

Als bemerkenswerteste Eigenschaft des Oxamino-oxims kann man bezeichnen, daß es in Gegenwart von Alkali sich überraschend leicht zum Dioxim oxydiert. Weitz, der das Dioxim als ein isomeres Oxamino-oxim ansah, hat diese „Umlagerung“ durch Natronlauge, Ammoniak, Calcium- und Bariumhydroxyd bewirken können, so daß anscheinend jedes beliebige Alkali den Prozeß hervorruft. Selbst als Weitz Natriumamalgam oder Zinkstaub und Ammoniak auf eine alkoholische Lösung des Amino-oxims einwirken ließ, also naszierender Wasserstoff zugegen war, fand die Oxydation statt.

Welche Rolle das Alkali dabei spielt, ist noch nicht klar; nur daß seine Anwesenheit erforderlich ist, steht fest, denn man kann eine neutrale alkoholische Lösung des Oxaminoxims stundenlang mit Luft schütteln, ohne daß Dioxim entsteht. Um zu prüfen, ob die Oxydation durch den Sauerstoff der Umgebung bewirkt wird, oder eine Dehydrierung stattfindet, bei der ein Teil der Moleküle reduziert wird, schüttelte man mit Ammoniak versetzte alkoholische Lösungen einmal in einer Sauerstoff-, das andere Mal in einer Stickstoffatmosphäre. Das Ergebnis war nicht eindeutig. Zwar verlief die Oxydation in Sauerstoff bei weitem rascher und lieferte bessere Ausbeuten an Dioxim, aber auch bei dem Gegenversuch war etwas Dioxim entstanden, und zwar mehr, als daß man seine Bildung ohne weiteres auf Reste von Sauerstoff in der Umgebung hätte zurückführen können. Auch als man nach Möglichkeit den Sauerstoff gänzlich ausschloß, entstand eine gewisse Menge — etwa 10% des Ausgangsmaterials — Dioxim. Beachtenswert ist auch, daß man das Oxaminoxim auf diesem Wege nie quantitativ in das Dioxim überführen konnte. Diese Beobachtungen sprechen u. E. dafür, daß die Oxydation des Oxaminoxims in Gegenwart von Alkali hauptsächlich durch den Sauerstoff bewirkt wird, daneben aber auch eine kleine Menge durch Abgabe von Wasserstoff in das Dioxim übergeht und eine entsprechende Menge durch Wasserstoffaufnahme sich der Oxydation entzieht. Das Alkali wirkt anscheinend nur als Beschleuniger der Reaktion.

Ob auch andere Oxaminoxime sich ähnlich verhalten können, soll noch geprüft werden.

Das Dibenzoyl-methan-dioxim (209°) liefert normalerweise Diacylverbindungen, beispielsweise ein bei 154° schmelzendes Diacetat. Durch Säuren läßt sich das Dioxim nicht zum Diketon verseifen, denn bei jeder stärkeren Einwirkung von Säuren geht es in das 3,5-Diphenyl-isoxazol über. Immerhin findet diese Umwandlung nicht ganz so leicht statt wie beim Monoxim, denn das Dioxim fällt aus alkalischer Lösung auf Zusatz von Salzsäure in der Kälte unverändert aus und verträgt auch längere Berührung mit der Säure. Schüttelt man eine alkoholische Aufschlammung des Dioxims mit Salzsäure, so geht es sehr allmählich in das Isoxazol

über; ebenso ist dem Dioxim etwas Isoxazol beigemischt, wenn man es aus heißer alkalischer Lösung durch Mineralsäuren fällt.

Daß auch Essigsäure diese Umwandlung bewirkt, beobachtete bereits Weitz, als er das Dioxim unter ganz gelindem Erwärmen in Eisessig auflöste und nach Zusatz von etwas Essigsäureanhydrid das Gemisch bei Zimmertemperatur stehen ließ. Daß kochende Ameisensäure ebenso wirkt, ist darnach selbstverständlich.

Überraschenderweise findet derselbe Prozeß auch statt, wenn man das Dioxim in alkalischer Lösung mit Oxydationsmitteln behandelt. Am glattesten verläuft er nach unseren bisherigen Versuchen, wenn man Ferricyankalium zu einer kalten Lösung des Dioxims in einer Lauge gießen läßt. Das ausfallende Isoxazol ist sofort nahezu schmelzpunktrein, und die Ausbeute so gut wie quantitativ. Schwächer wirkt Wasserstoffsperoxyd, bei dessen Verwendung man die Lösung zweckmäßigerweise gelinde erwärmt. In welcher Form bei dieser Reaktion das eine Stickstoffatom aus dem Dioxim austritt, bleibt noch zu ermitteln.

Erwähnt sei schließlich noch, daß das 3,5-Diphenylisoxazol auch entsteht, wenn man das Dioxim unter gewöhnlichem Druck über seinen Schmelzpunkt erhitzt oder einige Zeit mit Natronlauge kocht.

Die Durchführung dieser und der beiden nachstehenden Arbeiten wurde durch die Hilfe der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft und der Justus-Liebig-Gesellschaft ermöglicht, denen wir unseren wärmsten Dank sagen.

Experimenteller Teil

Wir geben hier von unseren zahlreichen Versuchen eine Auswahl wieder, die Beispiele für die Darstellung der einzelnen Verbindungen und die Aufarbeitung der verschiedenen Gemische bringt. In allen Fällen wurde die Identität der Reaktionsprodukte durch Mischproben festgestellt; es wird daher nicht jedesmal darauf verwiesen.

Benzal-acetophenon-oxim

Da es Fleck nicht gelungen war, eine Kondensation von Benzal-acetophenon und salzsaurem Hydroxylamin zu erzwingen, wurden folgende Versuche angestellt:

a) 5 g Keton (1 Mol.-Gew.) und 3,4 g salzsaures Hydroxylamin (2 Mol.-Gew.) wurden in absolutem Alkohol ohne Zusatz eines Tropfens konz. Salzsäure 1 Tag am Rückflußkühler gekocht. Man dampfte alsdann den Alkohol ab und behandelte den Rückstand mit Claisenscher Lauge und Petroläther. Fast die ganze Menge ging in die Lauge hinein und schied sich nach dem Verdünnen mit Wasser beim Ansäuern wieder aus. Es war also in weitestem Umfang Oximierung eingetreten. Auf die Aufarbeitung des Produktes wurde verzichtet.

b) Derselbe Versuch wurde ein zweites Mal ausgeführt, jedoch in wasserhaltigem Alkohol und mit einem Tropfen Salzsäure. Das Ergebnis war das gleiche.

Ein zweites Mal wiederholte man den Versuch unter Zusatz der äquivalenten Menge Natriumacetat. In diesem Fall schied sich schon während des Kochens eine gewisse Menge des Dioxims (209°) aus, ein Zeichen dafür, daß sich in der essigsauren Lösung das Hydroxylamin z. T. an die Doppelbindung angelagert hatte. Nach dem Eindampfen des Filtrates nahm man den Rückstand zunächst in Äther auf, verjagte diesen dann und behandelte wiederum mit Claisenscher Lauge und Petroläther. In diesen ging etwas Diphenylisoxazolin hinein, die Hauptmenge war alkalilöslich, also vermutlich ein Gemisch von Oximen. Näher untersucht wurde das Produkt nicht.

Schließlich wurde, um C. Goldschmidts „stereoisomere Oxime vom Schmp. 68° und 140°“ kennen zu lernen, nach seiner Vorschrift folgender Versuch angestellt: 5 g Benzal-acetophenon (1 Mol.-Gew.), 1,68 g salzsaures Hydroxylamin (1 Mol.-Gew.) und 0,96 g Ätznatron (1 Mol.-Gew.) kochte man in alkoholischer Lösung einige Stunden auf dem Wasserbad. Nach dem Abdampfen des Alkohols gab man überschüssige Lauge hinzu, schüttelte mit Äther durch und leitete Kohlendioxyd in die alkalische Lösung. Es fiel eine Substanz aus, die anfangs bei 191—192° schmolz und sich nach dem Auskochen mit

Benzol als Dioxim (209°) erwies. Ein Teil des Reaktionsgemisches war weder in den Äther, noch in die Lauge gegangen und darauf abfiltriert worden. Man verrieb die Substanz, die roh bei 185° schmolz, erst mit Methylalkohol und dann mit einem Gemisch von Alkohol und Natronlauge. Nuncmehr schmolz sie bei 189—190° und war reines Biderivat. Der Rückstand des ätherischen Auszuges wurde in üblicher Weise mit Claisenscher Lauge und Petroläther behandelt. Was in den Petroläther hineingegangen war, bestand im wesentlichen aus unangegriffenem Ausgangsmaterial. Aus der alkalischen Lösung wurde noch etwas Dioxim gefällt. Beobachtungen, die auf ein unbekanntes Oxim hätten hindeuten können, wurden nicht gemacht.

Um wenn möglich Hydroxylamin an das Benzal-acetophenonoxim anzulagern, ließ man eine Lösung von 1 g Oxim (1 Mol.-Gew.), 0,94 g salzsaurem Hydroxylamin (8 Mol.-Gew.) und 1,1 g Ätznatron (6 Mol.-Gew.) in Methylalkohol zunächst 1 Tag bei Zimmertemperatur stehen. Die Untersuchung einer herausgenommenen Probe zeigte, daß keine Einwirkung stattgefunden hatte. Darauf kochte man das Gemisch 1 Tag unter Rückfluß und arbeitete dann in der üblichen Weise auf. Man erhielt nur unverändertes Oxim zurück. Hätte eine Anlagerung stattgefunden, so hätte sich unter den Versuchsbedingungen schließlich das Dioxim (209°) bilden müssen, das wegen seiner geringen Löslichkeit nicht hätte übersehen werden können.

Di-[α -acetonyl-benzyl]-hydroxylamin

Das Biderivat gewinnt man nach Fleck am besten, wenn man eine methylalkoholische Lösung von 2 Mol.-Gew. Benzal-acetophenon mit 1 Mol.-Gew. salzsaurem Hydroxylamin und der äquimolekularen Menge Alkali mehrere Tage bei Zimmertemperatur stehen läßt. Wir können dies bestätigen, mit Ausnahme der Angabe, daß bei dieser Arbeitsweise der Körper „fast rein und in quantitativer Ausbeute“ entstehen soll. Auch die Beschreibung, die Fleck von seinem Versuch gibt, läßt daran zweifeln, denn sowohl die freiwilligen Ausscheidungen wie auch die Produkte, die durch Zusatz von Wasser aus der Mutterlauge gewonnen wurden, enthielten gewisse Mengen von Diphenyl-isoxazolin und dem zugehörigen

Isoxazol, von denen das Hauptprodukt erst durch verschiedene Behandlungsweisen befreit werden mußte. Immerhin sind die Ausbeuten an Biderivat nach diesem Verfahren sehr gut.

Auch wenn man äquimolekulare Mengen von Keton und Hydroxylamin aufeinander einwirken läßt, bildet sich das Biderivat in reichlicher Menge. Als Beispiel diene folgender Versuch: 5 g Benzal-acetophenon (1 Mol.-Gew.), 1,6 g salzsaures Hydroxylamin (knapp 1 Mol.-Gew.) und 1,44 g Ätznatron ($1\frac{1}{2}$ Mol.-Gew.) ließ man in Methylalkohol bei Zimmertemperatur stehen. Bald begann die Ausscheidung schöner Kristalle, die man nach 6 Stunden abfiltrierte. Das Produkt schmolz roh bei 160—162°, nach einmaligem Umkrystallisieren aus Benzol, in das es vollständig hineinging, bei 189°. Es war Biderivat. Nach eintägigem Stehen wurde eine zweite Krystallausscheidung abfiltriert. Dieses Produkt schmolz von 125° bis 160° allmählich zusammen und hinterließ beim Auskochen mit Benzol einen Rückstand von Dioxim (209°). Aus dem Filtrat gewann man eine weitere Menge Biderivat. Beim Eindunsten der methylalkoholischen Mutterlauge im Vakuum krystallisierte ein Körper aus, der roh bei 68—69° schmolz und sich als Diphenyl-isoxazolin erwies. Noch mehr davon erhielt man, als man das Filtrat mit Natronlauge versetzte und dann mit Wasser verdünnte. Aus dem alkalischen Filtrat fiel auf Zusatz von Essigsäure eine Substanz aus, die anfangs bei 120—130° nach dem Umkrystallisieren aus Benzol bei 165° schmolz und Dibenzoyl-methan-monoxim darstellte. Im ganzen wurden gewonnen: 1,6 g Biderivat, über 1 g Isoxazolin, 0,8 g Dioxim und 0,5 g Monoxim.

Der Schmelzpunkt des reinen Biderivates liegt, wie Fleck angibt, bei 190°; erhitzt man langsam, so findet man ihn 1—2° tiefer. Der Körper ist im allgemeinen mäßig löslich; das beste Krystallisationsmittel ist heißes Benzol, aus dem er sich beim Erkalten in feinen, weichen Nadelchen abscheidet. Er hat schwach basische Eigenschaften und gibt nach Fleck bei Ausschluß von Feuchtigkeit ein bei 204—206° schmelzendes salzsaures Salz.

Über die Spaltung der Verbindung durch Hydroxylamin und Alkali vgl. die zweitfolgende Mitteilung.

Salzsaures Hydroxylamin wirkte auf den Körper nicht ein,

denn als 1 g Biderivat (1 Mol.-Gew.) mit 0,51 g des Salzes (4 Mol.-Gew.) und 1 Tropfen Salzsäure in absolutem Alkohol 1 Tag lang gekocht worden war, gewann man es, nachdem der Alkohol im Vakuum verdampft worden war, unverändert zurück.

Dibenzoyl-methan-monoxim

Verhältnismäßig reichliche Mengen dieses Körpers kann man aus Benzal-acetophenon gewinnen, wenn man 2 Mol. freies Hydroxylamin auf 1 Mol. Keton in der Kälte einwirken läßt, wie folgender Versuch zeigt:

10 g Benzal-acetophenon, 6,7 g salzsaures Hydroxylamin und 2,21 g Natrium löste man in Methylalkohol und ließ das Gemisch 14 Tage bei Zimmertemperatur stehen. Die ausgeschiedenen Krystalle wurden abfiltriert und mit Benzol ausgekocht. Ungelöst blieben 1,5 g Dioxim (209°); aus dem Filtrat gewann man 0,7 g Biderivat. Das ursprüngliche methylalkoholische Filtrat ließ man im Vakuum bis auf etwa 100 ccm eindunsten und saugte dann die ausgeschiedenen Krystalle ab. Sie schmelzen bei 160—165°, nach dem Auskochen mit wenig Benzol bei 162—164°. Die Mischprobe ergab, daß das oben genannte Monoxim vorlag. Seine Menge betrug 3 g. Aus der letzten Mutterlauge konnte, wie hier nicht im einzelnen geschildert werden soll, das Oxim des Benzal-acetophenons (115—116°) isliert werden.

Stellt man das Dibenzoyl-methan-monoxim nach der Vorschrift von J. Wislicenus¹⁾ aus dem Diketon und freiem Hydroxylamin dar, so muß man darauf achten, daß kein Überschuß an Natronlauge oder Natriumäthylat vorhanden ist, denn sonst bildet sich neben dem Oxim und dem nie fehlenden 3,5-Diphenyl-isoxazol eine hochschmelzende, stickstofffreie Substanz. Sie entsteht regelmäßig, wenn man eine alkoholische Lösung von Dibenzoyl-methan mit etwas Lauge versetzt und dann bei Zimmertemperatur stehen läßt, bis keine weitere Ausscheidung mehr erfolgt. Die Schmelzpunkte der einzelnen, von uns erhaltenen Proben lagen zwischen 270° und 300°. Löste man die Substanz in Alkohol und spritzte vorsichtig mit Wasser aus, so schied sich an Stelle des ursprünglichen Körpers reines

¹⁾ Ann. Chem. 308, 251 (1899).

Dibenzoyl-methan ab. Man hat es also bei der fraglichen Substanz mit einem sehr locker gefügten Zusammenlagerungsprodukt mehrerer Moleküle des Diketons zu tun.

Das Monoxim (165°) wird nicht nur durch Säuren, sondern auch durch Laugen in das 3,5-Diphenyl-isoxazol (140°) verwandelt, allerdings muß man die alkalischen Lösungen kochen, wenn der Prozeß rasch verlaufen soll.

Zur Bestimmung der spektrochemischen Konstanten des Körpers wurde eine 8,014 prozent. Lösung in Chinolin bei 20,3° optisch untersucht.

Lösung: $d_{20}^{20.3} = 1,1023$. — $n_D = 1,61690$, $n_{He} = 1,62546$, $n_B = 1,64741$.

Chinolin: $d_{20}^{20.3} = 1,0985$. — $n_D = 1,61709$, $n_{He} = 1,62577$, $n_B = 1,64810$.

	M_a	M_D	$M_B - M_a$
Ber. für $C_{15}H_{13}O'O''O-N=C \bar{\Gamma}_a$ (239,12)	68,07	68,60	1,73
Gef.	68,65	69,32	2,18
EM	+0,58	+0,72	+0,45
EΣ	+0,24	+0,30	+26%

Um zu prüfen, ob das Dibenzoyl-methan durch energische Behandlung mit Hydroxylamin in sein Dioxim übergeführt werden könnte, kochte man eine Lösung von 2 g Diketon (1 Mol.-Gew.), 3,75 g salzsaures Hydroxylamin (6 Mol.-Gew.) und 3,7 g Pottasche (3 Mol.-Gew.) in Methylalkohol 1 Tag unter Rückfluß. Nachdem der Methylalkohol z. T. verjagt war, fiel das Monoxim (165°) aus; von dem schwerlöslichen Dioxim war keine Spur entstanden.

ω -[α -Hydroxylamino-benzyl]-acetophenon-oxim

Zur Darstellung dieses Körpers kochte man nach der Vorschrift von Weitz eine alkoholische Lösung von 5 g Benzal-acetophenon (1 Mol.-Gew.), 4 g salzsaurem Hydroxylamin ($2\frac{1}{2}$ Mol.-Gew.) und 6 g Ätzkali (5 Mol.-Gew.) 3 Stunden auf dem Wasserbad, filtrierte das ausgeschiedene Chlorkalium ab, dampfte die Flüssigkeit auf ein kleines Volumen ein und verdünnte dann mit Wasser. Der entstandene Niederschlag bestand im wesentlichen aus 3,5-Diphenyl-isoxazolin. Aus dem Filtrat fiel beim Neutralisieren ein weißes Produkt, das nach dem Trocknen mit Benzol ausgekocht wurde. Zurück blieb Dioxim (209°); aus dem Filtrat schied sich das Oxamino-oxim ab, das noch-

mals aus Benzol umkrystallisiert wurde und dann bei 146—147° schmolz. Seine Menge war gering.

Als bei einem zweiten Versuch das ursprüngliche Gemisch nur 1 Stunde gekocht wurde, war die Ausbeute an Oxamino-oxim wesentlich besser, denn man erhielt 1,3 g. Noch günstiger verlief ein dritter Versuch, bei dem nur $\frac{1}{2}$ Stunde gekocht wurde. Der alkalilösliche Teil des Reaktionsgemisches wurde fast vollständig von siedendem Benzol aufgenommen, und die Ausbeute an reinem Oxamino-oxim vom Schmp. 147° betrug 2,5 g.

4,220 mg Subst.: 10,870 mg CO₂, 2,330 mg H₂O.

C ₁₅ H ₁₆ O ₂ N ₂	Ber. C 70,3	H 6,3
	Gef. „ 70,3	„ 6,2

In Alkohol und ähnlichen Mitteln ist die Verbindung leicht löslich, schwer in heißem Benzol, sehr schwer in Benzin. Als Oxamino-oxim reduziert sie Fehlingsche Lösung schon in der Kälte und ist sowohl in verdünnten Säuren wie in Laugen löslich. Läßt man eine Lösung in verdünnter Säure bei Zimmertemperatur stehen, so trübt sie sich im Laufe von 24 Stunden ein wenig, bleibt aber im übrigen unverändert. Erwärmt man sie aber auf dem Wasserbad, so scheidet sich allmählich ein Öl ab, das beim Erkalten rasch erstarrt. Die nähere Untersuchung ergab, daß das Produkt der Hauptsache nach Benzal-acetophenon war — Schmelz- und Mischschmelzp. 61° —; daneben waren geringe Mengen anderer Stoffe vorhanden, die nicht identifiziert wurden.

$1\frac{1}{2}$ g Oxamino-oxim kochte man $\frac{1}{4}$ Stunde mit 5 ccm 100prozent Ameisensäure, verjagte dann die Säure im Vakuum, fügte Lauge hinzu und schüttelte mit Äther durch. Aus der alkalischen Schicht schieden sich beim Ansäuern nur Spuren einer feinkrystallinischen Substanz aus; der ätherische Auszug hinterließ beim Verdunsten Diphenyl-isoxazol.

Als man eine Lösung von 0,1 g Oxamino-oxim in 2 n-Natronlauge bei Zimmertemperatur stehen ließ, hatte sich nach 1 Tage eine geringe Menge des genannten Isoxazols ausgeschieden. Man erwärmte alsdann auf dem Wasserbad; die Menge des Isoxazols nahm dabei etwas zu; aus dem Filtrat wurde durch Kohlendioxyd Dioxim (209°) ausgefällt.

Zu einer siedenden ätherischen Lösung des Oxamino-oxims (1 g) gab man allmählich 1,4 g Phosphorpentachlorid. Das Chlorid ging in Lösung; bald darauf entstand ein gelber Niederschlag, der in der üblichen Weise aufgearbeitet wurde. Man erhielt ein schmieriges, weder in Säuren noch Laugen lösliches Produkt, das nicht weiter untersucht wurde.

0,2 g Oxamino-oxim erwärmte man in 5 ccm konz. Schwefelsäure 20 Minuten auf dem Wasserbad und goß dann die dunkelgefärbte Flüssigkeit auf Eis. Es schied sich eine geringe Menge eines braunen Pulvers ab; das Filtrat blieb beim Neutralisieren klar. Durch Äther wurde ihm ein wenig Öl entzogen. Weder Ausgangsmaterial noch sonstige bekannte Substanzen wurden aufgefunden.

Als man eine schwefelsaure Lösung des Oxamino-oxims sofort nach ihrer Herstellung auf Eis goß, konnte zwar ein Teil der Substanz durch Zusatz von Ammoniak zurückgewonnen werden, jedoch war daneben bereits ein schmieriges Produkt entstanden.

Die Versuche über die Oxydation des Oxamino-oxims unter dem Einfluß von Alkali wurden in absolut-alkoholischer Lösung angestellt; als Alkali diente Ammoniak. Das Fortschreiten der Reaktion konnte bei dieser Arbeitsweise bequem festgestellt werden, da das in organischen Mitteln und Ammoniak kaum lösliche Dioxim in dem Maße, wie es sich bildete, aus der Lösung ausschied.

Als gleiche Mengen Oxamino-oxim in Alkohol einmal mit 3 Tropfen verd. Ammoniak, das andere Mal ohne diesen Zusatz 1 Tag lang auf der Maschine geschüttelt worden waren, hatte sich aus der ersten Lösung Dioxim abgeschieden; die andere war klar geblieben.

Bei einem anderen Versuch schüttelte man die Lösung von 0,5 g Oxamino-oxim mit 2 ccm Ammoniak 1 Tag, filtrierte das Dioxim ab, schüttelte das Filtrat unter Zusatz von 1 ccm Ammoniak mehrere Stunden weiter, filtrierte wieder und schüttelte nochmals, bis nichts mehr ausfiel. Die Gesamtmenge des entstandenen Dioxims betrug 0,3 g.

Bei einem in gleicher Weise durchgeführten Versuch wurden aus 0,72 g Oxamino-oxim 0,45 g Dioxim gewonnen.

Was aus dem Rest des Oxamino-oxims geworden war, konnte bei diesen Versuchen mit kleinen Mengen nicht festgestellt werden.

Darauf wurde eine alkoholische Lösung von Oxamino-oxim mit 1 ccm Ammoniak 1 Tag lang in einer Ente unter Stickstoff geschüttelt. Hierbei bildete sich eine geringe Menge von Dioxim.

Um den Sauerstoff ganz auszuschließen, löste man Oxamino-oxim — etwa 0,2 g — in ausgekochtem absoluten Alkohol, gab 2 ccm Ammoniak hinzu, das durch Einleiten von luftfreiem Ammoniak in ausgekochtes Wasser hergestellt worden war, schmolz das Gemisch in eine mit Stickstoff gefüllte Röhre ein und schüttelte wiederum 1 Tag. Auch unter diesen Bedingungen war etwas Dioxim — ungefähr 20 mg — entstanden.¹⁾

Dibenzoyl-methan-dioxim

Zu dieser, von den früheren Autoren als Oxamino-oxim angesehenen Verbindung gelangt man am besten, wenn man Benzal-acetophenon mit der 3fach molekularen Menge freien Hydroxylamins — ohne Überschuß von Alkali — in Methylalkohol längere Zeit — bei Verarbeitung von 20 g etwa 8 bis 10 Tage — bei gewöhnlicher Temperatur stehen läßt. Zwar gibt Fleck an, bei Verwendung von nur 2 Mol.-Gew. Hydroxylamin eine „quantitative“ Ausbeute erzielt zu haben, doch ist dies nach unseren Erfahrungen nicht möglich, da sich immer Nebenprodukte bilden. Bei Einhaltung seiner Vorschrift ging die Ausbeute nicht über 50 % hinaus. Ist die Ausscheidung von Krystallen beendet, so filtriert man sie ab und kocht sie mehrfach mit Benzol aus, in dem der Körper auch in der Siedehitze kaum löslich ist. Aus dem ursprünglichen Filtrat, das reichlich Biderivat zu enthalten pflegt, kann man eine weitere Menge Dioxim gewinnen.

Über den Schmelzpunkt der Substanz ist bereits oben das Nötige gesagt. Der Körper läßt sich aus Methylalkohol, in kleineren Mengen auch aus Eisessig, umkrystallisieren; in Dioxan ist er mäßig, in Alkohol schwer löslich. Von wäßrigen Laugen wird er meist schlecht aufgenommen, wenn man ihn nicht zuvor mit etwas Alkohol befeuchtet. Die Lösungen

¹⁾ Dieser Versuch wurde von Hrn. Dr. H. Wunderling ausgeführt.

bleiben, wenn genügend Alkali zugegen ist, beim Verdünnen klar; anderenfalls scheidet sich der Körper wieder aus. Auch fein verteiltes Dioxim, das aus einer alkalischen Lösung ausgefällt ist, löst sich mitunter nicht sofort vollständig wieder auf, wenn man wieder Lauge zufügt. Man muß hierauf achten, wenn man feststellen will, ob das Dioxim bei einem Versuch etwa z. T. in Diphenyl-isoxazol übergegangen ist.

Fehlingsche Lösung wird vom Dioxim erst in der Siedehitze reduziert. Seine Zusammensetzung wurde durch die folgende Analyse bestätigt.

0,1185 g Subst.: 0,3087 g CO₂, 0,0580 g H₂O.

C ₁₅ H ₁₁ O ₂ N ₂	Ber. C 70,8	H 5,6
	Gef. „ 71,0	„ 5,5

Diacetylderivat. Man kochte das Dioxim $\frac{1}{4}$ Stunde mit Essigsäureanhydrid, wusch die nach dem Erkalten ausgeschiedenen Krystalle mit Äther und krystallisierte sie aus stark verdünntem Methylalkohol um. Weiße Nadeln vom Schmp. 154°. Fleck gibt 150° an. Leicht löslich in Benzol, mäßig in Alkohol, schwer in Wasser, unlöslich in Benzin.

0,1118 g Subst.: 7,7 ccm N (17°, 765 mm).

C ₁₅ H ₁₅ O ₄ N ₂	Ber. N 8,8	Gef. N 8,1
---	------------	------------

Verseifung durch alkoholische Lauge lieferte das Dioxim zurück.

Wurde das Dioxim $\frac{1}{4}$ Stunde mit 90 prozent. Ameisensäure gekocht, so schied sich beim Erkalten 3,5-Diphenyl-isoxazol in nahezu reinem Zustande ab.

Als man das Dioxim in einem Siedekolben über seinen Schmelzpunkt erhöhte, entwickelte sich stürmisch Gas und es ging eine Substanz über, die rasch erstarrte und nach dem Abpressen auf Ton bei 137° schmolz. Es war wiederum das Isoxazol entstanden.

Beim Kochen mit verdünnter Natronlauge ging das Dioxim allmählich in Lösung; nach einiger Zeit aber begannen sich glänzende Blättchen abzuscheiden, die gleichfalls Diphenyl-isoxazol waren. Aus deren Filtrat konnte nach Abbrechen des Versuches noch unverändertes Dioxim ausgefällt werden.

Gibt man zu einer Lösung des Dioxims in Natronlauge beliebiger Konzentration eine wäßrige Lösung von Ferricyan-

kalium, so trübt sich die Flüssigkeit sofort, und nach kurzer Zeit scheiden sich winzige Kryställchen oder etwas größere Blättchen aus. Man fährt mit dem Zusatz von Ferricyankalium fort, bis bleibende Gelbfärbung das Ende der Reaktion anzeigt. Dann sind auf 1 Mol. Dioxim 2 Mol. Ferricyankalium verbraucht. Das Reaktionsprodukt, wiederum das Isoxazol, ist nahezu schmelzpunktrein und braucht höchstens einmal aus Alkohol umkrystallisiert zu werden.

Von Wasserstoffsperoxyd wird das Dioxim gleichfalls in das Isoxazol verwandelt, jedoch weit langsamer, denn als man die alkalische Lösung von 1 g Dioxim mit dem Superoxyd auf 40–50° erwärmte, war die Reaktion erst nach einigen Stunden beendet.

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Marburg

II. Hydroxylaminderivate des Benzal-acetons, Äthyliden-acetophenons und Benzoyl-acetons

Von K. v. Auwers und H. Müller

(Eingegangen am 16. März 1933)

In der voranstehenden Mitteilung wurde dargelegt, daß beim Benzal-acetophenon Hydroxylamin leichter an der Doppelbindung angreift als am Carbonyl, sich also zunächst Anlagerungsprodukte bilden, die bei weiterer Einwirkung von Hydroxylamin in andere Verbindungen übergehen. Aus dem

Benzal-aceton

entsteht dagegen ein normales Oxim, das nach Harries¹⁾ kein zweites Molekül Hydroxylamin anlagern kann. Obwohl dieser Befund bereits von Vorländer und Kalkow²⁾ bestätigt worden ist, haben wir ihn erneut nachgeprüft, aber gleichfalls kein Anzeichen für die Bildung eines Oxamino-oxims oder Dioxims entdeckt.

Dieses verschiedene Verhalten erklärt sich dadurch, daß im Acetophenonderivat das dem Carbonyl benachbarte Phenyl diese Gruppe vor dem Angriff des Hydroxylamins bis zu einem gewissen Grade schützt, während im Acetonderivat das an Stelle des Phenyls befindliche Methyl dies nicht zu tun vermag. Ist aber einmal das Sauerstoffatom des Carbonyls durch die Oximidogruppe ersetzt, so erlischt offenbar die Fähigkeit der Doppelbindung zur Anlagerung von Hydroxylamin, denn auch das Benzal-acetophenon-oxim bleibt bei der Behandlung mit überschüssigem Hydroxylamin unverändert (vgl. voranstehende Mitteilung).

¹⁾ Ann. Chem. 330, 192, 284 (1904).

²⁾ Ber. 30, 2270 (1897).

Es wurde seinerzeit mitgeteilt¹⁾, daß das bekannte, bei 116° schmelzende Oxim des Benzal-acetons durch Salzsäure in ein Isomeres verwandelt wird, dessen Schmelzpunkt damals noch nicht mit Sicherheit bestimmt werden konnte.

Nach neueren Versuchen scheint er bei 105—106° zu liegen; wenigstens wurden mehrfach Präparate gewonnen, die konstant bei dieser Temperatur schmolzen. Nicht immer ließen sich jedoch die Präparate auf diesen Schmelzpunkt bringen; vermutlich war in diesen Fällen das bei der Umlagerung zunächst entstehende salzsaure Salz nicht genügend rein, so daß man durch dessen Zersetzung schwer trennbare Gemische der beiden Oxime erhielt.

Daß das neue Oxim durch Laugen leicht in das alte zurückverwandelt wird, wurde erneut festgestellt. Ebenso wurde bestätigt, daß das bekannte Oxim in reinem Zustand bei der Beckmannschen Umlagerung nur Acetyl-styryl-amin, $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$, liefert, während aus Gemischen der Isomeren daneben Zimtsäure-methylamid entsteht.

So wenig wie das fertige Benzal-acetophenon-oxim lassen sich die Oxime des Benzal-acetons durch Kochen mit Laugen in ein Isoxazolin überführen. Konz. Schwefelsäure bewirkt diese Isomerisierung beim Acetophenonderivat leicht, beim Acetonderivat erheblich schwerer. Bei gewöhnlicher Temperatur sind nach 14 Tagen erst rund 20% der Benzal-aceton-oxime in das — ölige — 3-Methyl-5-phenyl-isoxazolin verwandelt. Auf dem Wasserbad darf man bei diesen Oximen nicht arbeiten, da sie zu leicht in Keton und Hydroxylamin gespalten werden. Ein Unterschied in der Geschwindigkeit, mit der die isomeren Oxime in das Isoxazolin übergehen, wurde bisher nicht beobachtet. Allerdings konnten wegen der Schwierigkeit von Beschaffung reinen Materials für die vergleichenden Versuche mit dem neuen Oxim nur Präparate verwendet werden, die gewisse Mengen des anderen enthielten. Hinsichtlich der Konfiguration der beiden Oxime lassen sich aus diesen Versuchen keine Schlüsse ziehen.

Vertauscht man in der Formel des Benzal-acetons, $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot CH_3$, das Carbonyl mit dem Äthylenrest, so erhält man das

¹⁾ Auwers u. Brink, dies. Journ. [2] 133, 158, 166 (1932).

Propenyl-phenyl-keton oder Äthyliden-acetophenon
oder Crotonyl-benzol, $C_6H_5.CO.CH:CH.CH_3$.

Dieses ungesättigte Keton unterscheidet sich in seinem Verhalten gegen Hydroxylamin charakteristisch sowohl vom Benzal-aceton wie vom Benzal-acetophenon.¹⁾ Es gelang nämlich bis jetzt nicht, ein Monoxim dieses Körpers zu fassen, denn auch in saurer Lösung und bei Verwendung äquimolekularer Mengen der Komponenten entsteht ein Oxamino-oxim, das bei 151—152° schmilzt. Nach den Erfahrungen über den Verlauf der Oximierung des Benzal-acetophenons und der Indifferenz der Oxime des Benzal-acetons und -acetophenons gegen die weitere Einwirkung des Hydroxylamins ist anzunehmen, daß auch in diesem Fall zunächst eine Anlagerung des Hydroxylamins an die Doppelbindung stattfindet, und erst dann das Carbonyl reagiert. Die Leichtigkeit, mit der die erste Reaktion erfolgt, ist etwas überraschend, da sich im allgemeinen nur freies Hydroxylamin leicht an eine Äthylenbindung anlagert, jedoch sind bereits andere Ausnahmen von dieser Regel bekannt.

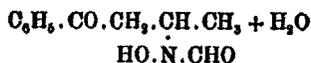
Dieses Oxamino-oxim neigt weit weniger dazu, sich zu oxydieren als das entsprechende Derivat des Benzal-acetophenons, denn man kann es 1 Tag in alkoholischer, mit Ammoniak versetzter Lösung schütteln, ohne daß es sich verändert. Ob diese Verschiedenheit dadurch bedingt ist, daß sich neben der Hydroxylaminogruppe das eine Mal ein Phenyl, das andere Mal ein Methyl befindet, ist fraglich, denn auch das Benzal-aceton und das Benzal-acetophenon verhalten sich verschieden, obwohl in beiden Verbindungen der Äthylenbindung das gleiche Radikal — Phenyl — benachbart ist. Hier würde man also eine Fernwirkung der endständigen, neben dem Carbonyl befindlichen Gruppen Methyl oder Phenyl anzunehmen haben. Es läßt sich daher über den Grund solcher Unterschiede vorläufig nichts Bestimmtes aussagen.

Ganz unempfindlich gegen Oxydationsmittel ist das Oxamino-oxim aus dem Crotonyl-benzol natürlich nicht; so reduziert es

¹⁾ Dagegen verhalten sich die Dibromide des Crotonyl-benzols und des Benzal-acetophenons insofern gleich, als es bisher nicht gelungen ist, sie unter den üblichen Bedingungen mit salz- oder essigsaurem Hydroxylamin zur Umsetzung zu bringen.

noch ein Zwischenprodukt auf dem Wege vom Oxamino-oxim zum A-Isoxazol erwähnt werden.

Kocht man das Oxamino-oxim ein paar Minuten mit Ameisensäure, so kann man neben A-Isoxazol einen Körper isolieren, der bei 95—96° schmilzt, sauren Charakter besitzt und mit Eisenchlorid die für Hydroximsäuren charakteristische Rotfärbung gibt. Diese Eigenschaften zusammen mit den Ergebnissen der Analysen, denen zufolge die Substanz nur 1 Stickstoffatom besitzt, führen zu der Formel



für die Verbindung, nach der sie als β -Formhydroxamsäure des Propyl-phenyl-ketons bezeichnet werden kann. Ob das Wasser als Krystallwasser vorhanden oder dem Molekül in anderer Weise angegliedert ist, konnte noch nicht festgestellt werden, ist jedoch nebensächlich. Im Einklang mit jener Formel steht die Tatsache, daß die Substanz ein Acetyl-derivat liefert, das sich mit Eisenchlorid nicht färbt und durch Laugen in den Ausgangskörper zurückverwandelt wird. Es schmilzt ebenfalls bei 96°.

Nach $\frac{1}{4}$ stündigem Kochen mit Ameisensäure war noch ein Rest der angewandten Hydroxamsäure vorhanden; die Hauptmenge war in A-Isoxazol verwandelt. Dieses blieb bei weiterem Kochen völlig unverändert. Daraus ergibt sich, in welcher Reihenfolge diese Substanzen entstehen, wenn Ameisensäure auf das Oxamino-oxim einwirkt.

Das oben erwähnte

Dioxim des Benzoyl-acetons

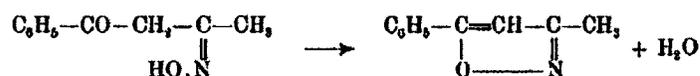
erwies sich als identisch mit dem Dioxim, das Claisen¹⁾ als Nebenprodukt gewann, als er A-Äther des Benzoyl-acetons, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} : \text{C}(\text{OR}) \cdot \text{CH}_3$, in alkalischer Lösung mit überschüssigem Hydroxylamin behandelte. Anfangs zweifelten wir allerdings daran und hielten Stereoisomerie für möglich, denn Claisen gibt für sein Präparat an, daß es von 93° ab zu sintern begann und bei 98—99° schmolz, während der Schmelzpunkt unserer, auf verschiedenen Wegen dargestellter Präparate fast immer bei 86—87° konstant wurde. Jedoch glückte es einmal,

¹⁾ Ber. 59, 148, 150 (1926).

den Schmelzpunkt einer aus dem Diketon erhaltenen Probe auf 95—96° zu treiben. Der Schmelzpunkt scheint also von nicht nachweisbaren kleinen Beimengungen stark abhängig zu sein. Auch beobachtete man, daß der Schmelzpunkt von Präparaten, die längere Zeit an der Luft lagen, in die Höhe ging und gleichzeitig unscharf wurde.

In Übereinstimmung mit Claisen fanden wir, daß der Körper sowohl von Laugen wie von verdünnter Salzsäure leicht aufgenommen wird, auch in Wasser ziemlich löslich ist und durch Eisenchlorid schwach gelb gefärbt wird.

Für die Darstellung größerer Mengen dieses Dioxims geht man am besten vom Benzoyl-aceton selber aus, jedoch sind bestimmte Arbeitsbedingungen einzuhalten. Salzsäures Hydroxylamin scheidet aus, da das zunächst entstehende Monoxim unter dem Einfluß der frei werdenden Salzsäure sofort Wasser abspaltet und in das A-Isloxazol (68°) übergeht.



Ähnlich verläuft die Reaktion, wenn man mit freiem Hydroxylamin und überschüssigem Alkali in der Hitze arbeitet. Denn das Monoxim ist gegen heiße Laugen empfindlich, und auch das Dioxim wird von ihnen, wenn auch langsamer, verändert. Läßt man aber eine alkoholisch-wäßrige Lösung, die das Keton und einen Überschuß sowohl von Hydroxylamin wie von Ätznatron enthält, über Nacht bei Zimmertemperatur stehen, so bildet sich fast ausschließlich das Dioxim. Das Fortschreiten der Reaktion erkennt man daran, daß die tiefgelbe Farbe, die durch das Natriumsalz des Monoxims hervorgerufen wird, allmählich verblaßt, so daß zum Schluß die Flüssigkeit nur noch gelblich erscheint. Die Anfarbung muß unter Vermeidung von Erwärmung geschehen. Man saugt daher den Alkohol im Vakuum ab; hierbei scheidet sich zum Schluß etwa gebildetes A-Isloxazol ab. Bei guter Kühlung und tropfenweisem Zusatz kann man nunmehr das Dioxim durch Salzsäure oder eine andere Mineralsäure ausfällen, doch vermeidet man die nachträgliche Bildung von Isloxazol sicherer, wenn man — gleichfalls unter Kühlung — Kohlendioxyd einleitet. Das Dioxim scheidet sich regelmäßig als Öl aus und wird daher in Äther aufgenommen und in ihm getrocknet. Die

nach dem Verdampfen des Äthers hinterbleibenden Produkte erstarren mitunter rasch; in anderen Fällen bleiben sie mehr oder weniger lange flüssig, und die dann einsetzende Krystallisation schreitet mitunter nur langsam fort. Durch Impfen und Verreiben können aber die Rohprodukte stets sogleich zum Erstarren gebracht werden. Die letzte Reinigung erfolgt durch Umkrystallisieren aus Benzol, in dem der Körper schwer löslich ist.

Die geschilderte Darstellungsweise des Dioxims steht im Widerspruch zu Angaben von Claisen¹⁾ über das Verhalten von Benzoyl-aceton gegen Hydroxylamin. Nach ihm soll dieses nur auf das freie Keton — oder dessen O-Äther einwirken, und zwar unter Bildung von A-Isoxazol. Benzoyl-acetonkalium soll dagegen von Hydroxylamin wenig oder gar nicht angegriffen, sondern lediglich durch Alkali, wenn dieses im Überschuß vorhanden ist, in Acetophenon und Kaliumacetat gespaltet werden. Als Beweis führt Claisen folgende Versuche an: Eine wäßrig-alkoholische Lösung von Benzoyl-aceton und Hydroxylamin schied im Laufe von 12 Stunden reichlich A-Isoxazol ab, während eine zweite, der die 2—3fach molekulare Menge n-Kalilauge zugefügt war, völlig klar blieb und erst beim Erwärmen ein Öl von durchdringendem Acetophenongeruch ausfallen ließ.

Hier liegt ausnahmsweise ein Irrtum Claisens vor, der wohl darauf zurückzuführen ist, daß von einer näheren Untersuchung der Reaktionsprodukte abgesehen wurde. Unsere Kontrollversuche ergaben folgendes:

Aus Benzoyl-aceton und der 2fach molekularen Menge freien Hydroxylamins entstand kein Isoxazol, sondern nur ein Benzoyl-aceton-monoxim (vgl. unten). Vermutlich ist bei dem Claisenschen Versuch dem salzsauren Hydroxylamin zu wenig Alkali zugefügt worden, so daß der verbleibende Rest des salzsauren Salzes genügte, um das entstandene Monoxim in das Isoxazol zu verwandeln.

Bei dem Versuch mit überschüssiger Kalilauge blieb die Lösung, bis auf eine geringe Ausscheidung von B-Isoxazol, entsprechend der Angabe von Claisen klar. Sie enthielt aber nicht unverändertes Ausgangsmaterial, sondern das Dioxim

¹⁾ A. a. O., S. 148f.

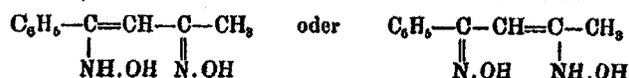
(86—87°), das sich ölig ausschied, als Kohlendioxyd in einem Teil der Lösung eingeleitet wurde. Ein anderer Teil wurde 2 Stunden unter Rückfluß gekocht. Das abgeschiedene Öl bestand zum größten Teil aus Acetophenon, das durch sein p-Nitrophenylhydrazon vom Schmp. 184—185° identifiziert wurde. Daneben enthielt das Öl aber auch etwas B-Isoxazol. In dem alkalischen Filtrat war trotz des verhältnismäßig langen Kochens noch Dioxim vorhanden.

Die Ansicht Claisens, daß in den Salzen der 1,3-Diketone die Ketonfunktion stark beeinträchtigt, wenn nicht völlig unterdrückt sei, trifft somit nicht zu; im Gegenteil führt die Oximierung des Benzoyl-acetons nur in Gegenwart von überschüssiger Lauge bis zum Dioxim, während ohne diese die Reaktion beim Monoxim zum Stillstand kommt.

Bei vorsichtigem Erhitzen schmilzt das Dioxim anscheinend ohne Zersetzung, denn die entstandene glasige Masse löst sich bis auf eine geringe Trübung in Natronlauge und verdünnter Salzsäure auf. In der Kälte reduziert die Substanz Fehlingsche Lösung nicht, wohl aber bei gelindem Erwärmen.

Ähnlich wie das oben besprochene Oxamino-oxim zeigt das Dioxim gegen verseifende Mittel ein bemerkenswert verschiedenes Verhalten. Daß es durch kurzes Aufkochen mit Ameisensäure in das A-Isoxazol (68°) verwandelt wird, hat schon Claisen festgestellt. Ebenso wirken Mineralsäuren. Läßt man z. B. eine Lösung des Dioxims in verdünnter Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur stehen, so beginnt sie sich nach einiger Zeit zu trüben, und allmählich scheidet sich das Isoxazol in Krystallen ab. Bei gelindem Erwärmen erfolgt die Zersetzung nach wenigen Augenblicken. Weit beständiger ist das Dioxim gegen Natronlauge. Eine Lösung in diesem Mittel sonderte im Laufe von 3 Wochen nur ganz geringe Mengen dünner Blättchen ab, die jedoch nicht A-Isoxazol, sondern reines B-Isoxazol (48°) waren. Auf dem Wasserbad verläuft dieser Prozeß naturgemäß schneller, jedoch auch noch verhältnismäßig langsam. Als beispielsweise 0,5 g Dioxim 3 Stunden auf dem Wasserbad in Natronlauge erwärmt wurden, bildete sich nur eine geringfügige Menge B-Isoxazol; der allergrößte Teil des Dioxims wurde unverändert zurückgewonnen. Erst andauerndes Kochen mit Laugen wirkt stärker.

Dieses eigenartige Verhalten der Verbindung gegen ver-
seifende Mittel verschiedener Art gab Anlaß, auf spektro-
chemischem Wege zu prüfen, ob sie wirklich ein echtes
Dioxim sei, oder ob ihr vielleicht eine der Formeln:



zukomme. Dann müßte die Substanz starke Exaltationen
aufweisen, denn die erste Formel enthält eine gehäufte Kon-
jugation von 3 Doppelbindungen, die zweite aber eine gekreuzte
Konjugation, deren Wirkung durch ein endständiges Stickstoff-
atom verstärkt wird. Die in Chinolin ausgeführten Bestimmungen
lieferten die Werte

$$E \Sigma_a = + 0,85, \quad E \Sigma_b = + 0,89, \quad E(\Sigma_\beta - \Sigma_a) = + 29\%.$$

Das sind so mäßige spezifische Exaltationen, wie sie nur
zur Formel des wahren Dioxims passen, dessen Formel nur
eine einfache gestörte Konjugation besitzt.

Um zu zeigen, daß auch bei Dioximen Konstitution und
spektrochemisches Verhalten eng miteinander verbunden sind,
geben wir hier in Ergänzung einer früher mitgeteilten Tabelle ¹⁾
einige Zahlen wieder, die aus Beobachtungen von Tschugaeff
und Koch ²⁾ berechnet worden sind. Die Bestimmungen wurden
teils in Alkohol, teils in Pyridin ausgeführt.

	Schema	$E \Sigma_b$
Acetyl-aceton-dioxim . .	$\text{R}-\text{C}-\text{CH}_3-\text{C}-\text{R}'$ N.OH N.OH	+ 0,19
Acetyl-aceton-dioxim . .	$\text{R}-\text{C}-\text{CH}_3-\text{C}-\text{R}'$ N.OH N.OH	- 0,08
Acetyl-propionyl-dioxim .	$\text{R}-\text{C}-\text{C}-\text{R}'$ N.OH N.OH	+ 1,04 ³⁾
Acetyl-n-butyryl-dioxim .	$\text{R}-\text{C}-\text{C}-\text{R}'$ N.OH N.OH	+ 0,96
Acetyl-iso-butyryl-dioxim	$\text{R}-\text{C}-\text{C}-\text{R}'$ N.OH N.OH	+ 0,86
<i>syn</i> ⁴⁾ -Benzil-dioxim . . .	desgl.	+ 1,41
<i>anti</i> ⁴⁾ -Benzil-dioxim . .	R u. R' = C ₆ H ₅	+ 1,68

In den ersten beiden Verbindungen, in denen die beiden
Oximinoreste entfernt voneinander stehen, fehlt eine Kon-
jugation; das Brechungsvermögen ist daher normal. In der
zweiten Gruppe bilden jene Reste eine — zweifach gestörte —
Konjugation, die eine Exaltation bewirkt. In den Benzil-
dioximen bilden die störenden Substituenten neue Konjuga-

¹⁾ Ber. 64, 1810 (1931).

²⁾ Compt. rend. 158, 259 (1911).

³⁾ Mittelwert.

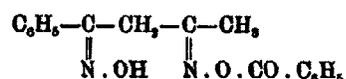
⁴⁾ Frühere Bezeichnungen.

tionen; es entsteht ein eigenartiges System gekreuzter Konjugationen, dem gesteigerte Überschüsse der Refraktion entsprechen.

Da das Dioxim des Dibenzoyl-methans durch Ferricyankalium in alkalischer Lösung glatt in das 3,5-Diphenylisoxazol übergeführt wird (vgl. die voranstehende Mitteilung), war auch beim Benzoyl-aceton-dioxim eine entsprechende Reaktion zu erwarten, bei der A- oder B-Isloxazol oder ein Gemisch von beiden entstehen konnte.

Der Versuch lehrte, daß ausschließlich das B-Derivat (43°) gebildet wird.

Weil der Schmelzpunkt der meisten unserer Dioximpräparate von Claisens Befund abwich, versuchten wir die Verbindung über ein Benzoylderivat zu reinigen, hatten aber damit wenig Glück. Erwähnt sei nur, daß bei der Benzoylierung in Pyridin ein Mono-benzoat vom Schmp. 149—150° entstand, dem vermutlich die Formel

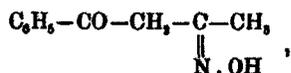


zukommt. Versuche, die Substanz in Pyridin weiter zu benzoylieren, führten zu keinem eindeutigen Ergebnis.

Ein

Monoxim des Benzoyl-acetons

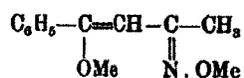
ist bis jetzt noch nicht beschrieben worden. Claisen scheint keine Versuche zur Gewinnung eines solchen Körpers angestellt zu haben, wohl weil er ihn für zu veränderlich hielt. Denn er war der Meinung, daß das primär bei der Einwirkung von Hydroxylamin entstehende Monoxim sich sehr rasch zum A-Isloxazol (68°) isomerisiere, und hierdurch auch die Bildung von Dioxim gehemmt werde. In Wirklichkeit findet jedoch diese rasche Umlagerung nur in Gegenwart von Säuren statt. In neutraler oder alkalischer Lösung hält sich das Monoxim bei Zimmertemperatur längere Zeit, doch kann es nicht in ätzalkalischen Lösungen dargestellt werden, da sich in diesen regelmäßig auch Dioxim bildet, und das Monoxim von diesem nicht getrennt werden kann. Dagegen entsteht fast ausschließlich das Monoxim



wenn man auf Benzoyl-aceton überschüssiges Hydroxylamin in Gegenwart von Kaliumcarbonat einwirken läßt. Man erhält es dann als farbloses Öl, das sich in Laugen mit gelber Farbe löst. Allerdings ist es uns nicht gelungen, ein analysenreines Präparat zu gewinnen; die ölige Beschaffenheit unserer Präparate war daher möglicherweise durch den Rest einer Verunreinigung bedingt.

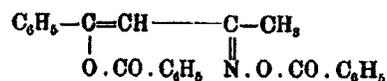
Erhitzt man das Monoxim im Vakuum, bis die bei einer bestimmten Temperatur eintretende Gasentwicklung beendet ist, so erhält man in guter Ausbeute A-Isloxazol (68°). Auch alkalische Lösungen des Oxims scheiden beim Erwärmen, je nach der Höhe der Temperatur rascher oder langsamer, das gleiche Isloxazol ab. Man kann auf diese Weise bequem Dioxim von beigemengtem Monoxim befreien.

Wider Erwarten ließ sich das Monoxim durch alkalische Ferricyankaliumlösung nicht gleichfalls in das Isloxazol verwandeln, sondern es entstand selbst bei tiefen Temperaturen als einziges faßbares Oxydationsprodukt Benzoesäure. Das läßt darauf schließen, daß sich in Laugen Enolealze von der Form



befinden.

Dafür sprechen auch Benzoylierungsversuche. Meist entstanden Mischprodukte, aus denen sich nicht mit Sicherheit einheitliche Verbindungen herausarbeiten ließen. Nur ein gut definierter Körper vom Schmp. 155° wurde gewonnen, der sich als ein Dibenzolat erwies. Vermutlich entspricht sein Bau der Formel



Experimenteller Teil

Benzal-aceton-oxim

Um zu prüfen, ob das Benzal-aceton ein Oxamino-oxim zu bilden vermöge, ließ man 5 g des Ketons (1 Mol.-Gew.) mit 12 g salzsaurem Hydroxylamin (5 Mol.-Gew.) und 11 g Ätznatron (8 Mol.-Gew.) in alkoholisch-wässriger Lösung 8 Tage stehen. Irgendwelche Ausscheidung erfolgte nicht. Man saugte darauf

den Alkohol im Vakuum ab, verdünnte den Rückstand mit etwas Wasser und schüttelte die alkalische Lösung mehrfach mit Äther durch. Das entstandene, nur schwach saure Oxim des Benzal-acetons ging dabei in den Äther hinein und blieb nach dessen Verdampfung schmelzpunktrein (116°) zurück. Nach dem Ansäuern zog man abermals mit Äther aus, dampfte ein und behandelte den Rückstand in Petroläther mit Claisen-scher Lauge. Im Petroläther blieb nichts zurück. Beim Einleiten von Kohlendioxyd in die Lauge entstand eine Trübung, worauf man ausätherte. Das gleiche wiederholte sich nach Zusatz von überschüssiger Mineralsäure. Beide Auszüge hinterließen nach dem Eindampfen geringe Mengen zähflüssiger Produkte. Man vereinigte sie und bestimmte den Stickstoffgehalt. Der gefundene Wert blieb noch etwas hinter dem für ein Monoxim berechneten zurück; ein Oxamino-oxim war also nicht entstanden.

Die Umlagerung des gewöhnlichen Oxims in die stereoisomere Form wurde durch Salzsäure in der früher¹⁾ beschriebenen Weise bewirkt. Mehrfach erhielt man dabei Präparate, die nach 2maligem Umkrystallisieren aus Petroläther (Siedepunkt 50—60°) bei 105—106° schmolzen. Dies scheint daher der wahre Schmelzpunkt des stereoisomeren Oxims zu sein. In anderen Fällen blieben jedoch die Schmelzpunkte der Gemische unscharf und schwankend. Da die Darstellung größerer Mengen des reinen Isomeren auf Schwierigkeiten stieß, wurden für vergleichende Versuche über die Umwandlung der Oxime in das 3-Methyl-5-phenyl-isoxazolin (vgl. die nachstehende Mitteilung) neben dem reinen Oxim (116°) Gemische der beiden Formen verwendet.

Oxim des β -Oxamino-butyrophenons

Eine Lösung von gleichen Gewichtsteilen Crotonyl-benzol und salzsaurem Hydroxylamin wird in absolutem Alkohol unter Zusatz eines Tropfens konz. Salzsäure auf dem Wasserbad gekocht. Bei Verarbeitung von 5 g Keton war die Umsetzung nach etwa 5 Stunden vollendet. Man destilliert den Alkohol ab, fügt etwas Wasser hinzu und schüttelt mit Äther durch. In den Äther hinein gehen etwa noch vorhandenes

¹⁾ Dies. Journ. [2] 133, 166 (1932).

Keton und kleine Mengen von B-Isoxazol (43°). Zur wäßrigen Schicht gibt man Ammoniak. Es tritt eine Trübung ein, und auf Zusatz von Äther scheidet sich das Oxamino-oxim in reichlicher Menge als krystalliner Niederschlag aus. Nach 2 maligem Umkrystallisieren aus 80prozent. Methylalkohol ist der Körper rein.

Verfilzte, kleine Nadelchen vom Schmp. 151—152°. Ziemlich leicht löslich in Wasser, leicht in Methyl- und Äthylalkohol, schwer in Äther und heißem Benzol. Wird von Mineralsäuren und Laugen leicht aufgenommen. Reduziert Fehlingsche Lösung schon in der Kälte.¹⁾

0,1594 g Subst.: 0,3593 g CO₂, 0,1084 g H₂O. — 0,0958 g Subst.: 12,0 ccm N (15°, 744 mm).

C ₁₀ H ₁₄ O ₃ N ₂	Ber. C 61,8	H 7,3	N 14,4
	Gef. „ 61,5	„ 7,3	„ 14,3

Eine Probe Oxamino-oxim löste man in konz. Salzsäure und ließ nach einigen Stunden das Gemisch im Vakuum über Ätznatron eindunsten. Als man den zähen Rückstand mit Soda und Äther verrieb, erhielt man unverändertes Ausgangsmaterial zurück. Ebenso war das Ergebnis, als man die Substanz mit Salzsäure 1:1 auf dem Wasserbad $\frac{1}{2}$ Stunde erwärmte oder 3 Stunden verdünnte Salzsäure bei der gleichen Temperatur auf das Oxamino-oxim einwirken ließ.

Darauf kochte man 1 g Oxamino-oxim 1 Tag mit 15 ccm 2 n-Schwefelsäure und ließ dann die Flüssigkeit, aus der sich einige Kryställchen abgeschieden hatten, 14 Tage im Vakuum über Schwefelsäure stehen. Beim Verdünnen des braunen Rückstandes mit Wasser schieden sich farblose, dünne Blättchen ab, die nach dem Abpressen auf Ton gegen 60° schmolzen und mit reinem A-Isoxazol (68°) keine Schmelzpunktserniedrigung zeigten. Es war also unter Abspaltung von 1 Mol. Hydroxylamin, das mit Fehlingscher Lösung nachgewiesen wurde, dieses Isoxazol entstanden. Dies wurde auch durch den Schmelzpunkt 165° der Sublimatverbindung bestätigt.

Eine kleine Probe, die über Nacht in alkoholischer Natronlauge gestanden hatte, reduzierte nicht mehr Fehlingsche Lösung, hatte sich also zum Dioxim oxydiert.

¹⁾ Der Körper wurde zuerst von Herrn E. Risse bei einer anderen Untersuchung erhalten.

Eine andere Probe wurde in wäßriger Natronlauge 5 Stunden unter Rückfluß gekocht. Sie war danach vollständig in B-Isoxazol (43°) verwandelt.

Dagegen wurde das Oxamino-oxim unverändert zurückgewonnen, als man es in Methylalkohol, dem 1 ccm verdünnter Ammoniak zugesetzt war, 1 Tag geschüttelt hatte.

5 g Oxamino-oxim wurden über den Schmelzpunkt erhitzt. Es begann eine lebhaftere Zersetzung, die ohne weiteres Erhitzen ihren Fortgang nahm. Als die Entwicklung der Gase, in denen Ammoniak nachgewiesen wurde, beendet war, destillierte man den öligen Rückstand über, trocknete das feuchte Destillat mit Pottasche und rektifizierte nochmals. Unter 15 mm Druck gingen bei 143° 2,6 g eines farblosen Öls über. Das Produkt wurde von konz. Salzsäure glatt aufgenommen. Als man zu dieser Lösung tropfenweise Wasser gab, schied sich eine gut krystallisierte Substanz aus, die nach einmaligem Umkrystallisieren bei 42° schmolz. Durch diesen Schmelzpunkt sowie durch die Mischprobe erwies sie sich als B-Isoxazol (43°).

0,1097 g Subst.: 8,7 ccm N (17°, 755 mm).

$C_{10}H_{10}ON$ Ber. N 8,8 Gef. N 9,1

Dibenzoyl-derivat. Als man eine Lösung des Oxamino-oxims in verdünnter Natronlauge mit Benzoylchlorid schüttelte, schied sich ein schleimiger, weißer Stoff aus. Man nahm in Äther auf, wusch die Lösung mehrfach mit dünner Lauge und dunstete sie nach dem Trocknen ein. Es hinterblieb eine zähflüssige Masse, die beim Verreiben mit Methylalkohol und wenig Salzsäure zu einem Brei weißer Krystalle erstarrte. Die Substanz war in Methylalkohol verhältnismäßig schwer löslich; kam aber aus solchen Lösungen z. T. ölig heraus. Man begnügte sich daher damit, sie durch Digestion mit Methylalkohol zu reinigen. Schmp. 124—125°. Leicht löslich in Benzol, schwer in Benzin.

0,1091 g Subst.: 6,4 ccm N (18°, 742 mm).

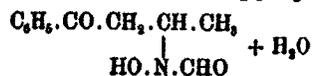
$C_{24}H_{22}O_4N_2$ Ber. N 7,0 Gef. N 6,7

Oxydation. Zu einer Lösung des Oxamino-oxims in verdünnter Natronlauge gab man unter Kühlung allmählich die 2fach molekulare Menge Ferricyankalium, schüttelte darauf mit Äther durch und leitete Kohlendioxyd ein. Der entstandene Niederschlag schmolz roh bei 56—81°, jedoch genügte kurzes Digerieren mit Benzol, um ihn auf 86—87° zu bringen, den

Schmelzpunkt, den das Benzoyl-aceton-dioxim meist bei unseren Versuchen zeigte.

Einwirkung von Essigsäure. Bei diesen Versuchen wurde das Oxamino-oxim mit der 3–4fachen Menge 100prozent. Essigsäure $\frac{1}{4}$ Stunde gekocht. Man vermischte darauf mit so viel Sodalösung, daß die Reaktion noch schwach sauer war, nahm in Äther auf und schüttelte diesen mit verdünnter Lauge durch. Der Rückstand dieser Auszüge bestand regelmäßig aus reinem B-Isloxazol (43°), das durch Mischprobe identifiziert wurde. Aus 3 g Ausgangsmaterial wurde etwa 1 g dieses Körpers gewonnen. Die Aufarbeitung der alkalischen Lösung lieferte geringe Mengen eines Öls, aus dem sich beim Stehen winzige Kryställchen ausschieden. Eine Trennung und Identifizierung dieser Substanzen ließ sich wegen der kleinen Menge nicht durchführen.

β -Formhydroxamsäure des Propyl-phenyl-ketons,



Da die Einwirkung von Ameisensäure auf das Oxamino-oxim einen unerwarteten Verlauf nahm, wurde eine Reihe von Versuchen unter verschiedenen Bedingungen angestellt. Man wandte teils 90-, teils 100prozent. Ameisensäure an, arbeitete bald in Luft, bald in einer Kohlensäure-Atmosphäre und erhitze verschieden lange. Im allgemeinen beeinflußten diese Änderungen das Ergebnis wenig; erwähnt sei, daß nach $\frac{1}{2}$ stündigem Kochen von 2 g Oxamino-oxim mit 8 ccm Ameisensäure im Reaktionsgemisch kein Hydroxylamin, wohl aber Ammoniak nachzuweisen war. Für die Gewinnung der Hydroxamsäure erwies es sich als vorteilhaft, die Dauer des Erhitzens abzukürzen.

Man kochte schließlich bei Verarbeitung von 1–3 g Oxamino-oxim 5 Minuten, dampfte die Ameisensäure im Vakuum zum größten Teil ab, machte alkalisch und schüttelte dann mit Äther aus. Der ätherische Auszug hinterließ regelmäßig ein Öl. Nahm man es in konz. Salzsäure auf und fügte vorsichtig Wasser zu, so schied sich eine feste Substanz aus, die sich bei der Mischprobe als A-Isloxazol (68°) erwies und durch Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol auf den richtigen Schmelzpunkt gebracht werden konnte. Das Roh-

produkt konnte auch über die Sublimatverbindung vom Schmelzpunkt 164—165° gereinigt werden. Am einfachsten brachte man die öligen Rohprodukte, nachdem ihre Natur erkannt war, durch Impfen zum Erstarren und krystallisierte sie dann um.

Aus der wäßrigen Schicht krystallisiert nach dem Ansäuern die Hydroxamsäure in feinen Blättchen allmählich aus. Sie schmilzt ohne weitere Reinigung bei 95—96°; bei Versuchen, die Substanz aus verdünntem Alkohol umzukrystallisieren, sank der Schmelzpunkt etwas und wurde unscharf. Der Körper ist nicht nur in Laugen, sondern auch in Alkalicarbonaten und Ammoniak löslich. In konz. Lösung gibt er mit Eisenchlorid eine permanganatähnliche Färbung; beim Verdünnen geht die Farbe in kirschrot über; auf Zusatz von Salzsäure wird sie bläulich-rot. Fehlingsche Lösung reduziert er auch in der Hitze nicht. Aus alkoholischer Lösung fällt Kupferacetat ein grünes Kupfersalz aus.

0,1450, 0,1375 g Subst.: 0,3117, 0,2950 g CO₂, 0,0888, 0,0845 g H₂O. —
0,1048 g Subst.: 5,4 ccm N (15°, 749 mm). — 0,0127 g Subst. in 0,1188 g
Campher: $\Delta = 19^\circ$.

C ₁₁ H ₁₃ O ₃ N.H ₂ O	Ber. C 58,6	H 6,7	N 6,2	Mol.-Gew. 225
Gef. „	58,6, 58,5	„ 6,9, 6,9	„ 5,9	„ 226

0,1 g Hydroxamsäure kochte man $\frac{1}{4}$ Stunde mit Ameisensäure und arbeitete dann das Reaktionsprodukt wie bei der Darstellung der Hydroxamsäure auf. Das meiste war in A-Isoxazol verwandelt, doch wurde ein kleiner Rest der Hydroxamsäure zurückgewonnen.

Kochende Natronlauge zersetzt den Körper unter Bildung von Acetophenon. Daneben befand sich in dem durch Wasserdampf übergetriebenen Destillat ein Stoff, der fuchsin-schweifige Säure rötete und über Nacht mit Dimedon eine Fällung gab. Vermutlich lag Formaldehyd vor, doch konnte dies nicht mit Sicherheit festgestellt werden, da der Versuch nur mit einer geringen Substanzmenge angestellt worden war.

Auch auf dem Wasserbad beginnt sich eine alkalische Lösung der Hydroxamsäure schon nach wenigen Minuten zu trüben, und nach $\frac{1}{2}$ Stunde ließ sich das entstandene Acetophenon als p-Nitrophenylhydrazon (184°) nachweisen.

Acetylderivat. Zu einer Lösung von 3 g Hydroxamsäure in Pyridin, die durch eine Eis-Kochsalzmischung gekühlt wurde, gab man tropfenweise 5,4 g reines Acetylchlorid, ließ

das Gemisch 2 Stunden bei tiefer, dann 8 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen, gab in verdünnte Schwefelsäure und krystallisierte das ausgefallene Produkt aus Ligroin (Siedepunkt 80—90°) um. Der Körper schmolz sofort konstant bei 96°, wie das Ausgangsmaterial, gab aber mit diesem eine Schmelzpunktsdepression und färbte sich nicht mit Eisenchlorid.

Die Substanz ist unlöslich in Säuren und Alkalien, leicht löslich in den meisten organischen Mitteln, jedoch ziemlich schwer in Äther.

Den Analysen zufolge leitet sich die Verbindung von der wasserfreien Hydroxamsäure ab.

0,1918 g Subst.: 0,8086 g CO₂, 0,0706 g H₂O. — 0,0556 g Subst.: 2,8 ccm N (19°, 755 mm).

C ₁₃ H ₁₅ O ₄ N	Ber. C 62,6	H 6,1	N 5,6
	Gef. „ 68,1	„ 6,0	„ 5,8

0,5 g der Acetylverbindung ließ man in 10 prozent. alkoholischer Natronlauge stehen, wobei die Flüssigkeit sich gelb färbte. Nachdem der Alkohol im Vakuum über Schwefelsäure verdunstet war, säuerte man mit Salzsäure an. Es fiel reine wasserhaltige Hydroxamsäure vom Schmp. 96° aus.

Benzoyl-aceton-dioxim

Als Beispiel für die Darstellung dieser Substanz aus dem Diketon diene folgender Versuch: Zu 10 g Benzoyl-aceton (1 Mol.-Gew.) in wäßrigem Alkohol gab man allmählich eine erkaltete wäßrige Lösung von 18 g salzsaurem Hydroxylamin (3 Mol.-Gew.) und 14 g Ätznatron (6 Mol.-Gew.), ließ über Nacht stehen und verdampfte dann den Alkohol im Vakuum. Hierbei blieb die Flüssigkeit völlig klar; Isoxazol konnte sich also höchstens in ganz geringer Menge gebildet haben. Beim Einleiten von Kohlendioxyd schied sich ein zähes Öl aus, das man in Äther aufnahm und über Natriumsulfat trocknete. Auch nach dem Verjagen des Äthers blieb das Reaktionsprodukt zunächst noch ölig, bestand aber fast nur aus Dioxim, denn eine Probe ging bis auf eine geringe Trübung glatt in verdünnte Salzsäure hinein, ein Beweis dafür, daß Monoxim kaum vorhanden war. Die eine Hälfte des Öls wurde durch Impfen mit Dioxim sofort zum Erstarren gebracht; die andere krystallisierte über Nacht freiwillig. Zum Schluß wurde die Sub-

stanz aus Benzol umkrystallisiert. Beide Proben schmolzen bei 95°, während bei anderen, auf gleiche oder ähnliche Weise gewonnenen Präparaten der Schmelzpunkt nur auf 86—87° gebracht werden konnte.

Bei einem anderen, in derselben Weise angesetzten Versuch wurde die Lösung des Rohproduktes in Natronlauge fraktioniert durch Kohlendioxyd gefällt. Die ersten beiden öligen Ausscheidungen erstarrten nach dem Trocknen in Äther und Verdampfen des Lösungsmittels rasch und lösten sich farblos in Laugen, waren also frei von Monoxim. Die dritte enthielt dagegen eine kleine Beimengung dieser Substanz.

Um ganz sicher zu sein, daß unser aus dem Benzoyl-aceton gewonnenes Dioxim trotz seines meist abweichenden Schmelzpunktes mit dem von Claisen aus A-Äthern des Diketons erhaltenen Körper identisch war, stellten wir die Verbindung aus dem A-Äthyläther genau nach der Claisenschen Vorschrift¹⁾ dar. Nach dem Umkrystallisieren aus Benzol schmolz das Reaktionsprodukt bei 86—87° und behielt diesen Schmelzpunkt auch bei weiterem Umkrystallisieren bei. Die Mischprobe zeigte keine Depression.

0,1038 g Subst.: 13,8 ccm N (15°, 741 mm).

$C_{10}H_{11}O_3N_2$ Ber. N 14,6 Gef. N 14,6

Die spektrochemische Untersuchung wurde in Chinolin ausgeführt.

13,662 procent. Lösung: $d_4^{17,9} = 1,1119$. — $n_D = 1,61657$, $n_{H_2O} = 1,62504$, $n_B = 1,64660$ bei 17,9°.

Chinolin: $d_4^{17,9} = 1,0958$. — $n_D = 1,61876$, $n_{H_2O} = 1,62748$, $n_B = 1,64979$ bei 17,9°.

	M_a	M_D	$M_B - M_a$
Ber. für $C_{10}H_{11}O_3 \cdot O-N_2=C \Gamma_3$ (192,12)	58,04	58,43	1,28
Gef.	58,72	54,18	1,65
EM	+0,68	+0,75	+0,37
EΣ	+0,35	+0,39	+29%

Für die tautomere Formel $C_{10}H_{11}O_3 \cdot N^{10}-N=C \Gamma_4$ ergeben sich aus den Beobachtungen die EΣ-Werte

$$E\Sigma_a = + 0,28, \quad E\Sigma_D = + 0,31, \quad E(\Sigma_B - \Sigma_a) = + 26\%;$$

¹⁾ Ber. 59, 148 (1926).



ein Körper von dieser Struktur müßte jedoch hohe Exaltationen besitzen.

Über die Eigenschaften des Dioxims und seine Umwandlung in die beiden Isoxazole ist bereits im allgemeinen Teil das Nötige gesagt worden. Erwähnt sei nur, daß bei der Oxydation mit Ferricyankalium (2 Mol.-Gew.) sich das B-Isoxazol sofort ausschied, ohne weitere Behandlung rasch fest wurde und gleich den richtigen Schmp. 42—43° zeigte. Es war also nichts von dem Isomeren entstanden.

Bei der Benzoylierung des Dioxims nach der Schotten-Baumannschen Methode erhielt man je nach der Arbeitsweise verschiedene Produkte. Wandte man einen großen Überschuß von Benzoylchlorid an, so bildete sich vorzugsweise eine Substanz, die in Äther schwer löslich war und dadurch leicht von Beimengungen befreit werden konnte. Der Körper kristallisiert aus Benzol in seideglänzenden Nadeln und schmilzt bei 148—149°. Ziemlich löslich in Methyl- und Äthylalkohol. Obwohl die Verbindung der Analyse nach ein Monobenzoat des Dioxims ist, wird sie doch nicht von Laugen aufgenommen. Bei der Verseifung liefert sie das Dioxim zurück.

0,1167 g Subst.: 9,5 ccm N (14°, 741 mm).

$C_{17}H_{16}O_2N_2$ Ber. N 9,4 Gef. N 9,3

Als man versuchte, die Verbindung mit Phosphorpentachlorid nach Beckmann umzulagern, gewann man sie unverändert zurück. Ebenso indifferent erwies sich, wie zu erwarten, das Benzoylderivat des Acetophenoxims, das man für Vergleichszwecke dargestellt hatte. Derbe Prismen aus Alkohol. Schmp. 98—100°. Leicht löslich in Benzol, mäßig in Methylalkohol, unlöslich in Benzin.

0,0584 g Subst.: 0,1476 g CO_2 , 0,0275 g H_2O .

$C_{16}H_{14}O_2N$ Ber. C 75,3 H 5,5
Gef. „ 75,4 „ 5,8

Benzoyl-aceton-monoxim

Eine wäßrige Lösung von Hydroxylamin aus 6,5 g salzsaurem Salz (3 Mol.-Gew.) und 10,6 g Pottasche ($2\frac{1}{2}$ Mol.-Gew.) gab man zur alkoholischen Lösung von 5 g Benzoyl-aceton (1 Mol.-Gew.) und ließ die Mischung 1 Tag stehen. Nach dem Abdunsten des Alkohols im Vakuum fügte man Lauge hinzu.

Da nichts ausfiel und nicht einmal eine Trübung auftrat, war keine nachweisbare Menge von Isoxazol entstanden. Als man aber eine Probe der Lösung auf dem Wasserbad erwärmte, schied sich bald A-Isoxazol (68°) in reichlicher Menge ab.

Aus der alkalischen Lösung wurde die Substanz durch Kohlendioxyd in 2 Fraktionen gefällt, die in Äther getrocknet wurden. Die Analyse der zweiten lieferte folgendes Ergebnis:

0,0898 g Subst.: 2,45 ccm N (20°, 748 mm).

$C_{10}H_{11}O_4N$ Ber. N 7,9 Gef. N 7,0

Ob die Analyse wegen der geringen Substanzmenge nicht ganz genau ausgefallen ist, oder ob die Substanz noch etwas Äther beigemischt enthält, muß dahingestellt bleiben.

Nachdem man den Körper kennengelernt hatte, wiederholte man die Versuche von Claisen¹⁾ über die Einwirkung von Hydroxylamin auf freies Benzoyl-aceton und sein Alkalisalz.

a) 3 g Benzoyl-aceton (1 Mol.-Gew.), 2,6 g salzsaures Hydroxylamin (2 Mol.-Gew.) und 1,48 g Ätznatron (2 Mol.-Gew.) blieben in wäßrig-methylalkoholischer Lösung mehrere Tage stehen. Nach dem Eindunsten hinterließ ein Öl, das sich glatt in Natronlauge löste, also kein Isoxazol enthielt. Aus der alkalischen Lösung wurde es durch Kohlendioxyd wieder als Öl gefällt und erwies sich als Monoxim.

Bei einem ähnlichen Versuch, bei dem man auf 1 Mol.-Gew. Diketon 3 Mol.-Gew. salzsaures Hydroxylamin und $1\frac{1}{2}$ Mol.-Gew. Pottasche anwandte, erhielt man dagegen fast nur A-Isoxazol. Offenbar war, da die Materialien nicht auf der analytischen Wage abgewogen wurden und auch nicht chemisch rein waren, im zweiten Fall noch eine geringe Menge salzsaures Hydroxylamin vorhanden, im ersten dagegen nicht. Es empfiehlt sich daher, stets einem Überschuß von Alkalicarbonat anzuwenden.

b) 3 g Benzoyl-aceton (1 Mol.-Gew.), 2,6 g salzsaures Hydroxylamin (2 Mol.-Gew.) und 3 g Ätznatron (4 Mol.-Gew.) ließ man in wäßrig-alkoholischer Lösung 1 Tag stehen. Feine Nadelchen, die sich in geringer Menge abgeschieden hatten, wurden als B-Isoxazol (43°) erkannt. Aus einem Teil des Filtrates fiel beim Einleiten von Kohlendioxyd ein Öl aus, das in Äther aufgenommen wurde und nach dem Verjagen des

¹⁾ A. a. O., S. 149.

Äthers beim Impfen mit Dioxim erstarrte. Den anderen Teil des Filtrates kochte man 2 Stunden mit Natronlauge, nahm das ausgeschiedene Öl ebenfalls in Äther auf, verdampfte und behandelte den Rückstand mit salzsaurem p-Nitrophenylhydrazin. Es schied sich das bekannte Derivat des Acetophenons vom Schmp. 184—185° ab. Aus dem alkoholischen Filtrat konnte noch eine kleine Menge B-Isloxazol isoliert werden. Auch war in der Lauge noch Dioxim vorhanden.

Als man das Monoxim im Vakuum erhitze, ging nach Beendigung der Gasentwicklung unter 15 mm Druck zwischen 170° und 180° ein Öl über, das beim Impfen mit A-Isloxazol erstarrte und die Mischprobe aushielt.

Bei dem ersten Oxydationsversuch gab man zu einer Lösung von 0,5 g Monoxim in Natronlauge bei gewöhnlicher Temperatur 1,8 g Ferricyankalium. Die Flüssigkeit trübte sich und wurde nach dem Ansäuern ausgeäthert. Nach dem Verdampfen des Äthers hinterblieb ein anfangs öliges Rückstand, der jedoch erstarrte. Er schmolz roh bei 110—116°, war in Soda löslich und erwies sich nach der Reinigung durch Schmelzpunkt und Mischprobe als Benzoesäure. Die Spur alkaliunlöslicher Substanz, die sich daneben gebildet hatte, konnte nicht identifiziert werden.

Der Versuch wurde unter Kühlung durch eine Eis-Kochsalzmischung wiederholt, doch wieder war Benzoesäure das Hauptprodukt.

Bei Benzoylierungsversuchen nach Schotten-Baumann oder in Pyridin wurde mehrfach allein oder als Hauptprodukt ein Körper erhalten, der in Äther schwer löslich war, sich aber aus Benzol oder Alkohol umkrystallisieren ließ. Schmp. 156—157°. Kurze, derbe, glasglänzende Prismen. Die Analyse ergab, daß er ein Dibenzolat des Monoxims war.

0,1800 g Subst.: 6,0 ccm N (14°, 748 mm):

$C_{24}H_{19}O_4N$ Ber. N 3,6 Gef. N 3,8

Aus der Mutterlauge dieser Verbindung wurde gelegentlich eine Substanz vom Schmp. 68—70° erhalten, die durch alkoholische Lauge anscheinend interessante Umwandlungen erlitt. Man verzichtete aber auf nähere Untersuchung, da dies über den Rahmen der Arbeit hinausgeführt hätte.

Mittteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Marburg

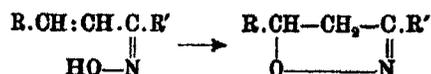
III. Über Isoxazoline und IsoxazoleVon **K. v. Auwers** und **H. Müller**

(Eingegangen am 16. März 1933)

I. Isoxazoline

Läßt man auf ungesättigte Aldehyde und Ketone von der Form $R.CH:CH.CO.H$ und $R.CH:CH.CO.R'$ oder deren Substitutionsprodukte Hydrazin oder substituierte Hydrazine wie Alkyl- oder Aryl-hydrazine, Hydrazin-carbonsäure-ester, Semicarbazid usw. einwirken, so erhält man entweder die entsprechenden Hydrazone oder ihnen isomere Pyrazoline. Der Verlauf der Reaktion hängt, abgesehen von den Versuchsbedingungen, von der Natur der Radikale R und R' ab; ferner können etwa vorhandene Substituenten eine bestimmte Wirkung ausüben. Dabei schwankt die Neigung zur Pyrazolinbildung zwischen den äußersten Grenzen, denn in manchen Fällen konnten bisher die ursprünglichen Produkte, die Hydrazone, wegen allzu großer Umlagerungstendenz nicht gefaßt werden, während umgekehrt bei anderen Hydrazone der Ringschluß auf keine Weise erzwungen werden konnte.

Bei der großen Ähnlichkeit, die im allgemeinen zwischen der Wirkungsweise von Hydroxylamin und Hydrazinen sowie zwischen dem chemischen Verhalten ihrer Kondensationsprodukte besteht, darf man erwarten, bei den Oximen ungesättigter Aldehyde und Ketone ähnliche Verhältnisse wiederzufinden wie bei deren Hydrazinderivaten. Man hat daher die alkalilunlöslichen Substanzen ohne Oximcharakter, die man gelegentlich bei der Oximierung gewisser ungesättigter Ketone erhielt, als Isoxazoline betrachtet und meist stillschweigend angenommen, daß sie aus unbeständigen Oximen entstanden seien:



Dieser einfachen Auffassung des Prozesses stehen jedoch zwei Einwände entgegen. Erstens ist es bis jetzt noch nicht gelungen, das fertige Oxim eines solchen ungesättigten Ketons unter den gleichen Bedingungen in ein Isoxazolin überzuführen, unter denen diese Substanzen aus den Ketonen entstehen. Beispielsweise erhält man 3,5-Diphenyl-isoxazolin in reichlicher Menge, wenn man auf Benzal-acetophenon Hydroxylamin in alkalischer Lösung einwirken läßt, aber alle früheren und neueren Versuche, Benzal-acetophenon-oxim durch Laugen, mit oder ohne Zusatz von Hydroxylamin, in jenes Isoxazolin umzulagern, waren erfolglos. Besonders beachtenswert ist in dieser Hinsicht die Beobachtung von Blatt und Stone jr.¹⁾, daß sich keines der beiden raumisomeren Benzal-p-bromacetophenon-oxime durch Alkali in ein Isoxazolin verwandeln läßt, obwohl eines der beiden Isomeren eine dem Ringschluß günstige Konfiguration besitzen muß.

Zweitens ist in der ersten der voranstehenden Mitteilungen gezeigt worden, daß in alkalischer Lösung Hydroxylamin sich zunächst an die Doppelbindung des Benzal-acetophenons anlagert und erst dann am Carbonyl angreift.

Da zudem Fleck²⁾ nachgewiesen hat, daß das Anlagerungsprodukt von 1 Mol. Hydroxylamin an 2 Mol. Benzal-acetophenon $[\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)]_2\text{N}\cdot\text{OH}$ (vgl. die erste Mitteilung) in der Hitze durch Hydroxylamin gespalten werden kann, und dabei Diphenyl-isoxazolin auftritt, scheint kaum ein Zweifel darüber möglich zu sein, daß dieses Isoxazolin nicht direkt aus dem ungesättigten Keton entstanden, sondern auf dem Umwege über das Anlagerungsprodukt gebildet worden ist.

Auffallend ist jedoch folgendes: Läßt man auf das eben erwähnte Anlagerungsprodukt Hydroxylamin in äquimolekularer oder überschüssiger Menge, mit oder ohne Zusatz von freiem Alkali, in der Kälte einwirken, so entsteht im Laufe von 24 Stunden — Versuche von längerer Dauer wurden noch nicht angestellt — kein Isoxazolin, sondern das Ausgangsmaterial bleibt unangegriffen. Wiederholt man aber die gleichen Versuche mit Benzal-acetophenon als Ausgangskörper, so

¹⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 53, 4189 (1931).

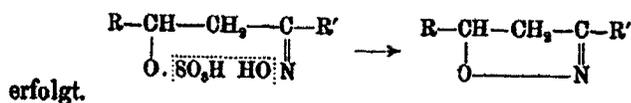
²⁾ Diss., Leipzig 1903.

reinem Zustand und guter Ausbeute aus Benzal-acetophenon-oxim und konz. Schwefelsäure gewinnen.

Jedoch ist dieses Verfahren keineswegs allgemein anwendbar.

Erstens wird diese Umlagerung der Oxime durch α -Substituenten verhindert, während Substitution in β -Stellung nicht die gleiche Wirkung zu haben scheint. So wird nach Blatt und Stone jr. (a. a. O.) β -Phenyl-benzal-acetophenon-oxim, $C_6H_5.C(C_6H_5):CH.C(NO_2).C_6H_5$, ohne Schwierigkeit in das isomere 3,5,5-Triphenyl-isoxazolin verwandelt; das Oxim des Benzal-desoxybenzoin, $C_6H_5.CH:C(C_6H_5).C(N.OH).C_6H_5$, dagegen wird zwar von der Säure verändert, liefert aber kein Isoxazolin. Ob jeder beliebige α -Substituent, beispielsweise auch ein Alkyl, hemmend wirkt, muß noch untersucht werden. Bemerkenswert ist, daß der gleiche Einfluß von α -Substituenten bereits bei einer ähnlichen Reaktion, der Isomerisierung von Phenylhydrazonen ungesättigter Aldehyde zu Pyrazolinen, beobachtet wurde. Während nämlich Zimtaldehyd-phenylhydrazon durch Kochen mit Eisessig leicht in 1,5-Diphenyl-pyrazolin übergeführt wird, tritt bei den Phenylhydrazonen des α -Brom-, α -Methyl- und α -Äthoxy-zimtaldehyds der Ringschluß unter den gleichen Bedingungen nicht ein.¹⁾

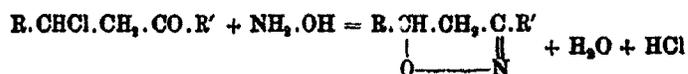
Weit auffälliger als diese Wirkung von α -Substituenten ist die Tatsache, daß auch Substitution in einem der beiden Benzolkerne des Benzal-acetophenons den Ringschluß der Oxime durch Schwefelsäure zu hindern vermag. Über das unterschiedliche Verhalten der Oxime der 6 isomeren Methoxy-benzal-acetophenone ist seinerzeit ausführlich berichtet worden.²⁾ Es genügt daher, an die damals gegebene tabellarische Übersicht und die daran geschlossenen Betrachtungen zu erinnern. Wiederholt sei nur, daß die Umwandlung der Oxime in Isoxazoline vermutlich über primäre Anlagerungsprodukte im Sinne des Schemas



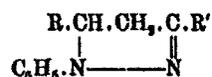
¹⁾ Auwers u. Ottens, Ber. 58, 2063 (1925).

²⁾ Auwers u. Brink, Ann. Chem. 493, 218 (1932).

Eine weitere Bildungsweise von Isoxazolen beruht auf der Umsetzung in β -Stellung halogener Ketone mit Hydroxylamin. Das erste Beispiel dieser Reaktion beobachteten schon vor annähernd 40 Jahren Rupe u. Schneider¹⁾, als sie aus dem Chlorbenzyl-acetophenon, $C_6H_5.CHCl.CH_2.CO.C_6H_5$ und freiem Hydroxylamin das 3,5-Diphenylisoxazolin erhielten. Später hat Maire²⁾ diese Umsetzung an aliphatischen β -Chlorketonen studiert. Er nahm an, daß die Reaktion sich nach der Gleichung



abspiele, das Hydroxylamin also am Carbonyl angreife. Zuvunsten dieser Auffassung sprechen die analogen Umsetzungen der Chlorketone mit Semicarbazid und Phenylhydrazin. Denn bei der Einwirkung des ersteren entstehen zunächst gechlorte Semicarbazone, die erst beim Erhitzen in wäßriger Aufschlammung in Pyrazolin-carbonamide übergehen. Bei der Umsetzung mit Phenylhydrazin aber entstehen Pyrazoline, deren allgemeine Strukturformel



durch andere Synthesen gesichert ist.

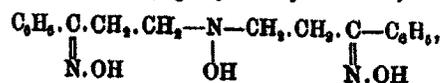
Trotzdem erschien es uns zweifelhaft, ob die Umsetzung jener Ketone mit Hydroxylamin nach dem gleichen einfachen Schema verläuft, denn Maire erhielt die Isoxazoline nur in einer Ausbeute von höchstens 20% d. Th. Um die Reaktion aus eigener Anschauung kennen zu lernen, ließen wir Hydroxylamin auf die β -Chlor-derivate einiger gemischt aliphatisch-aromatischer Ketone einwirken, in der Hoffnung, daß sich etwa entstehende Gemische verschiedener Umsetzungsprodukte bei Verwendung dieser Ausgangsmaterialien leichter trennen und identifizieren lassen würden.

Als β -Chlor-propio-phenon mit freiem Hydroxylamin und überschüssigem Alkali auf dem Wasserbad erhitzt wurde, entstanden 2 Verbindungen: in geringerer Menge eine alkalilösliche vom Schmp. 66–67° und als Hauptprodukt eine

¹⁾ Ber. 28, 965 (1895).

²⁾ Bull. Soc. chim. [4] 3, 272 (1908).

alkalilösliche vom Schmp. 154—155°. Die erste Substanz war ihrer Zusammensetzung nach ein Isoxazolin; die zweite war aus 2 Mol. Chlorketon und 8 Mol. Hydroxylamin entstanden und konnte ihren Eigenschaften nach nur ein Dioxim des NN-Di-[β -benzoyl-äthyl]-hydroxylamins,



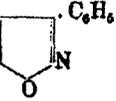
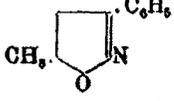
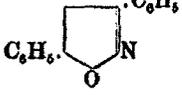
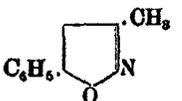
sein. Bewiesen wurde diese Formel dadurch, daß sich der Körper durch Erwärmen mit Salzsäure in das zugehörige Diketone ($\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2$)₂ N.OH (Schmp. 140°) überführen ließ. Jene Verbindung entspricht dem oben erwähnten „Biderivat“ aus 1 Mol. Hydroxylamin und 2 Mol. Benzal-acetophenon.

Danach hatte das Hydroxylamin sowohl am Carbonyl wie am Chloratom des β -Chlor-propioiphenons angegriffen, und das Isoxazolin konnte möglicherweise erst durch eine Spaltung des Dioxims entstanden sein. Damit stand aber seine Struktur nicht von vornherein fest, sondern mußte noch bewiesen werden. Da sich das 3,5-Diphenyl-isoxazolin und seine im Benzolkern substituierten Derivate durch Chromsäure verhältnismäßig glatt zu den entsprechenden Isoxazolen oxydieren lassen, dachte man auf diesem Wege von dem fraglichen Isoxazolin zu einem der beiden bekannten Phenyl-isoxazole zu gelangen. Der Versuch mißglückte jedoch, da der Teil des Materials, der von dem Oxydationsmittel angegriffen wurde, anscheinend völlig abgebaut wurde, während der Rest zunächst unverändert blieb. Ebenso verhielt sich das 3-Methyl-5-phenyl-isoxazolin. Es scheint demnach, als ob nur die Isoxazoline, die sowohl in 3-, wie in 5-Stellung einen aromatischen Substituenten besitzen, durch Chromsäure zu Isoxazolen oxydiert werden können, doch mußte dies erst genauer untersucht werden.

Die Struktur isomerer Isoxazole kann mitunter an deren verschiedenem Verhalten gegen Sublimat und Cadmiumchlorid erkannt werden. Auch dieses Hilfsmittel läßt sich bei den Isoxazolinen nicht anwenden, da die von uns untersuchten Vertreter mit jenen Chloriden keine schwerlöslichen Verbindungen geben.

Dagegen gibt die Spektrochemie einen Anhalt zur Konstitutionsbestimmung. Nach Analogien war zu erwarten, daß

Isoxazoline mit der Atomgruppierung $\begin{matrix} -N=C- \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{matrix}$ wegen der im Molekül vorhandenen Konjugation höheres Brechungs- und Zerstreuungsvermögen aufweisen würden als die Isomeren mit der Gruppe $\begin{matrix} -O-C- \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{matrix}$. Wir haben daher einige Isoxazoline, darunter auch die Verbindung vom Schmp. 66—67°, optisch untersucht. Die spezifischen Exaltationen dieser Substanzen sind hier zusammengestellt.

		Schmp.	$E\Sigma_a$	$E\Sigma_D$	$E(\Sigma_\beta - \Sigma_a)$
1.		66—67°	+ 0,39	+ 0,44	+ 37% ¹⁾
2.		49—50	+ 0,16	+ 0,19	+ 14%
3.		75°	+ 0,09	+ 0,15	+ 27%
4.		Öl	- 0,21 - 0,54	- 0,21 - 0,56	+ 6% + 5%

Was die Konstitution²⁾ der einzelnen Verbindungen betrifft, so kommt für Nr. 3 nur die gegebene Formel in Betracht. Die Struktur von Nr. 4 ist eindeutig dadurch bestimmt, daß dieser Körper aus dem Oxim des Benzal-acetons und konz. Schwefelsäure entsteht. Danach bleibt für das Isomere Nr. 2, das aus Crotonyl-benzol und Hydroxylamin unter gewissen Be-

¹⁾ Mittelwerte.

²⁾ Beiläufig sei bemerkt, daß die Zahlen der Tabelle die seinerzeit von P. Jacobson (Lehrb. d. organ. Chemie II, 3, 501 Anm. [1916]) erwogene Möglichkeit ausschließen, die Produkte der Reaktion zwischen β -Chlorketonen und Hydroxylamin könnten vielleicht acyclische Verbindungen vom Schema $R.C(NH).CH:C(OH)R'$ sein. Derartige Substanzen müßten starke Exaltationen aufweisen.

dingungen gewonnen wird (vgl. unten), nur die gewählte Formel übrig.

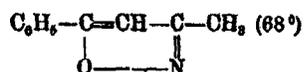
Zu den Zahlen der Tabelle ist folgendes zu bemerken: Die erste Beobachtungsreihe von Nr. 4 wurde bei der Untersuchung des unverdünnten Öls erhalten. Daß die Werte negativ sind, stimmt zu anderen Beobachtungen an einfachen cyclischen Verbindungen mit einer Doppelbindung, denn auch Cyclopenten, Cyclohexen und Pyrazolin weisen deutliche Depressionen auf. Die zweite Reihe von Bestimmungen wurde in Chinolin ausgeführt und zeigt eine Verschärfung der Depressionen im Brechungsvermögen. Ob der Einfluß des Lösungsmittels regelmäßig so stark ist, läßt sich auf Grund dieses einen Paares von Beobachtungsreihen nicht sagen; wesentlich ist für die hier behandelte Frage nur die Tatsache, daß man für jenes Isoxazolin auch in Chinolin spezifische Depressionen findet.

Im Gegensatz dazu ist bei den Substanzen Nr. 2 und 3 das Zerstreungsvermögen unzweideutig erhöht. Die E_{Σ} -Werte ihrer Refraktion erscheinen normal; da aber die Bestimmungen an Chinolinlösungen stattfanden, ist zu vermuten, daß die Untersuchung der Substanzen im Schmelzfluß auch für das Brechungsvermögen mäßige Exaltationen ergeben würde. Jedenfalls stehen die E_{Σ} -Werte von Nr. 2 und 3 in einem unverkennbaren Gegensatz zu denen von Nr. 4, und dieser Gegensatz entspricht der oben geäußerten Erwartung.

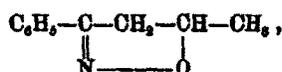
Danach kann Zweifel sein, daß dem fraglichen Isoxazolin, das gleichfalls in Chinolin untersucht wurde, die unter Nr. 1 verzeichnete Formel zukommt. Ob die Unterschiede in den drei ersten Zahlenreihen etwa dadurch bedingt sind, daß im ersten Fall sich in 5-Stellung kein Substituent, im zweiten ein Methyl und im dritten ein Phenyl befindet, muß vorläufig dahingestellt bleiben. Vielleicht findet sich Gelegenheit, dies näher zu ergründen.

Vom β -Chlor-propio-phenon ging man zum β -Chlor-butyrophenon über. Durch Kondensation vom β -Chlor-butrylchlorid mit Benzol ließ sich diese Substanz nicht gewinnen, denn statt ihrer bildete sich das bekannte β -Phenyl-butyrophenon vom Schmp. 74°. Dagegen entstand das chlorierte Keton glatt durch Anlagerung von Chlorwasserstoff an Crotonyl-benzol. Es ist ein fester, gut krystallisierter Körper, der bei 24—25° schmilzt.

Die Umsetzung des Ketons mit Hydroxylamin in der Kälte verlief eigenartig. Wandte man freies Hydroxylamin ohne überschüssige Lauge (8 Mol.-Gew. auf 1 Mol.-Gew. Keton) an und ließ das Gemisch in Alkohol 1 Tag stehen, so erhielt man im wesentlichen das Oxamino-oxim $C_6H_5.C(N.OH).CH_2.CH(NH.OH).CH_3$ vom Schmp. $150-151^\circ$, das auch aus Crotonyl-benzol entsteht. Von einer dem oben erwähnten „Biderivat“ entsprechenden Verbindung war nichts zu bemerken. Ließ man das gleiche Gemisch 1 Tag länger stehen, so fand sich unter den Reaktionsprodukten neben dem Oxamino-oxim das A-Isoxazol



Verringerte man die Menge des Hydroxylamins um die Hälfte, gab aber einen Überschuß von Lauge hinzu, so erhielt man statt jenes Isoxazols das 3-Phenyl-5-methylisoxazolin

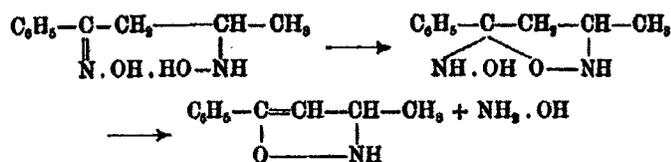


das bei $49-50^\circ$ schmilzt; außerdem wiederum das Oxamino-oxim.

Das oben erwähnte Isoxazolin bildete sich auch, als man auf Crotonyl-benzol einen großen Überschuß von Hydroxylamin (5 Mol.-Gew. freie Base) und Ätznatron (3 Mol.-Gew. im Überschuß) in der Kälte einwirken ließ.

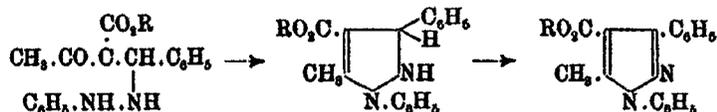
Zum Verständnis der widerspruchsvoll erscheinenden Beobachtungen, daß unter wenig geänderten Bedingungen aus dem Oxamino-oxim das eine Mal ein A-Isoxazol, das andere Mal ein B-Isoxazolin entsteht, können vielleicht folgende Betrachtungen beitragen: Charakteristisch für die Hydroxylaminderivate der 1,3-Diketone, der β -Halogenketone und zahlreicher α -ungesättigten Ketone ist ihre mehr oder weniger ausgesprochene Neigung, in Verbindungen mit einem Fünfring überzugehen. Bei Abwesenheit freier Lauge wird das entweder aus dem β -Chlor-butyrophenon oder aus dem Crotonyl-benzol zunächst entstehende Oxamino-oxim unter dem Einfluß des überschüssigen Hydroxylamins den Ringschluß in seinem Molekül dadurch vollbringen, daß das Sauerstoffatom der Oxaminogruppe mit

dem ungesättigten Kohlenstoffatom der Kette in Verbindung tritt, worauf nach dem Vorbild ähnlicher Vorgänge Hydroxylamin abgespalten wird.



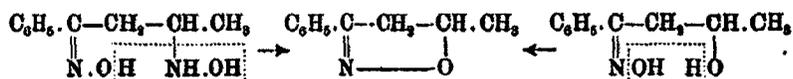
Die entstandene cyclische Verbindung hat, wie man sieht, nicht den normalen Bau der Isoxazoline, denn ihre Doppelbindung befindet sich zwischen 2 Kohlenstoffatomen. Nun könnte zwar durch Verschiebung dieser Bindung die normale Form hergestellt werden, jedoch oxydiert sich statt dessen der labile Körper, und so entsteht als Endprodukt das A-Isoxazol.

Eine Stütze findet diese Auffassung des Prozesses in dem ganz analogen Verhalten gewisser, in ihrer Struktur von der Regel abweichender Pyrazoline. So geht z. B. das aus dem Anlagerungsprodukt von Phenylhydrazin an Benzalacetessigester entstehende Pyrazolin, dessen Molekül nicht die übliche Gruppe C=N enthält, selbst bei Ausschluß von Sauerstoff freiwillig in das entsprechende Pyrazol über¹⁾:



Auch bei der Bildung des B-Isoxazolins aus dem Oxamino-oxim in Anwesenheit von Lauge tritt aus diesem 1 Mol. Hydroxylamin aus, jedoch verschwindet diesmal das Stickstoffatom der Oxaminogruppe, die Lauge läßt es also nicht zu der oben angenommenen Art des Ringschlusses kommen. Es wird vielmehr unter ihrem Einfluß entweder direkt 1 Mol. Hydroxylamin aus den beiden stickstoffhaltigen Gruppen abgespalten, oder die Oxaminogruppe zunächst hydrolytisch durch Hydroxyl ersetzt, worauf Wasserabspaltung erfolgt:

¹⁾ Knorr u. Blank, Ber. 18, 311 (1885); Auwers u. H. Maass, Ber. 59, 614f. (1926).

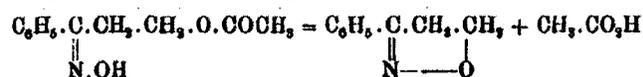


Das Reaktionsprodukt ist ein „normales“ Isoxazolin, also bleibt es als solches erhalten.

Die Leichtigkeit, mit der die Oxaminogruppe durch die Lauge entfernt wird, ist auffällig, zumal sie gegen Säuren unerwartet widerstandsfähig ist. Doch steht dieser Fall nicht vereinzelt da. Denn beim Abbau der „Biderivate“ $\text{R} \cdot \text{N}(\text{OH}) \cdot \text{R}'$ wird gleichfalls eine einfache Bindung zwischen Kohlenstoff und Stickstoff ungewöhnlich leicht gelöst, und auch hier sind es alkalische Medien, die diese Spaltung bewirken, nicht saure, denn als man die Verbindung $[\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)]_2 \text{N} \cdot \text{OH}$ vom Schmelzpt. 190° in alkoholisch-salzsaurer Lösung 1 Tag kochte, gewann man sie fast unverändert wieder.

Die lockere Bindung und entsprechend große Reaktionsfähigkeit β -ständiger Halogenatome in Ketonen machen es wahrscheinlich, daß sie an der Umsetzung mit Hydroxylamin regelmäßig in erster Linie beteiligt sein werden. Wie das eben besprochene 3-Phenyl-5-methyl-isoxazolin nicht direkt aus dem β -Chlor-butyrophenon entsteht, sondern sich erst bei der Umformung des primären Reaktionsproduktes, des Oxaminoxims, bildet, wird auch das 3-Phenyl-isoxazolin seine Entstehung möglicherweise der Hauptsache nach dem Zerfall des „Biderivates“ $[\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}(\text{N} \cdot \text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2]_2 \cdot \text{NOH}$ verdanken. Ähnliche Vorgänge werden sich auch bei der Einwirkung von Hydroxylamin auf die β -Halogenderivate rein aliphatischer Ketone abspielen, wodurch sich die schlechten Ausbeuten an Isoxazolin, die Maire erhielt, erklären. Ein erneutes Studium dieser Reaktion wäre erwünscht. Dabei wäre auch festzustellen, in welcher Weise die Spaltung der „Biderivate“ durch Hydroxylamin verläuft, denn es gibt dafür verschiedene Möglichkeiten. Es soll dies hier nicht im einzelnen auseinandergesetzt werden; erwähnt sei nur, daß bei der Einwirkung von Hydroxylamin auf das Diketon $[\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2]_2 \text{N} \cdot \text{OH}$ an Stelle des 3-Phenyl-isoxazolins oder neben ihm ein Isomeres gebildet wird. Zur sicheren Entscheidung genügten die kleinen Substanzmengen nicht; der Versuch soll daher in größerem Maßstab wiederholt werden.

Ersetzt man in dem β -Chlor-propioiphenon das Halogen durch einen Substituenten von geringerer Reaktionsfähigkeit, z. B. durch eine Acetoxygruppe, so nimmt die Umsetzung mit Hydroxylamin einen etwas anderen Verlauf. Qualitativ ändert sich allerdings nichts am Ergebnis, denn wiederum entstehen 3-Phenyl-isoxazolin und das Dioxim des Biderivates nebeneinander. Aber in diesem Fall ist das erste bei weitem das Hauptprodukt. Da die äußeren Versuchsbedingungen die gleichen wie bei der Oximierung des Chlorderivates waren, ist nicht anzunehmen, daß die reichlichere Bildung des Isoxazolins auf einer rascheren Zersetzung des Biderivates beruht. Man hat es also hier vermutlich mit einer direkten Isoxazolin-Bildung nach der Gleichung



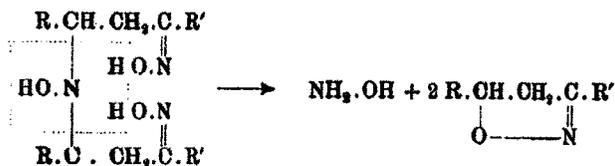
zu tun, doch ist auch Isomerisierung eines primär entstandenen Vinyl-phenyl-ketoxims nicht ausgeschlossen.

Den Ausgangspunkt für die in dieser und den beiden voranstehenden Mitteilungen geschilderten Untersuchungen bildete, wie eingangs bemerkt, die Frage, auf welchem Wege sich die Bildung von Isoxazolin bei der Oximierung ungesättigter Ketone vollzieht. Nach dem gesamten jetzt vorliegenden Tatsachenmaterial muß die Ansicht aufgegeben werden, daß diese Verbindungen aus Oximen mit *syn*-Stellung des Hydroxyls zur Doppelbindung einfach durch Ringschluß entstehen. Man muß vielmehr annehmen, daß der Prozeß regelmäßig mit einer Anlagerung von Hydroxylamin an die Doppelbindung beginnt, und erst in zweiter Phase durch Zersetzung der Additionsprodukte Isoxazoline gebildet werden. Diese Zwischenprodukte können entweder Oxamino-oxime oder — nach der von Blatt vertretenen Anschauung — „Biderivate“ sein.

Ein Beispiel für den ersten Fall bietet die oben besprochene Umwandlung des Crotonyl-benzols in das 3-Phenyl-5-methyl-isoxazolin.

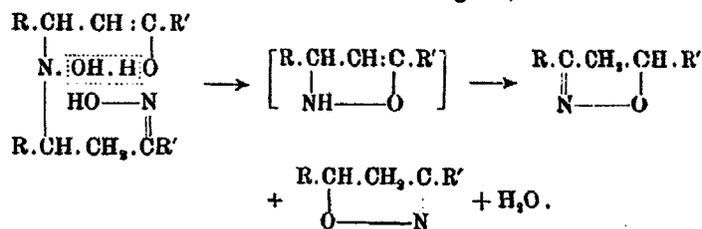
Entsteht zunächst ein Biderivat, so wird die weitere Entwicklung der Umsetzung von der Menge des anwesenden

Hydroxylamins und den Versuchsbedingungen abhängen. Reicht das vorhandene Hydroxylamin zur Bildung eines Dioxims des Biderivates aus, so kann der Prozeß nach dem Schema



verlaufen und wird somit zu einem einheitlichen Reaktionsprodukt führen, mögen R und R' gleich oder verschieden sein. Die Frage, ob die Spaltung jenes Dioxims sogleich in Hydroxylamin und 2 Mol. Isoxazolin erfolgt, oder zuerst ein Gemisch von 1 Mol. Isoxazolin und 1 Mol. Oxamino-oxim entsteht, und dieses dann unter Verlust von Hydroxylamin das zweite Mol. Isoxazolin liefert, ist nebensächlich.

Kommt es nur zur Bildung eines Monoxims vom Biderivat, so ist, wie schon früher¹⁾ dargelegt wurde, bei Verschiedenheit von R und R' theoretisch die Entstehung eines Gemisches strukturisomerer Isoxazoline möglich, nach dem Schema



Wieweit dies in Wirklichkeit zutrifft, bleibt noch zu untersuchen. Anzeichen für einen solchen Verlauf der Reaktion wurden bei der Einwirkung von Hydroxylamin auf das Diketon $(\text{C}_6\text{H}_5\text{.CO.CH}_2\text{.CH}_2)_2\text{N.OH}$ beobachtet (vgl. oben).

Nach den vorstehenden Darlegungen ist es klar, daß man aus der Bildung eines Isoxazolins aus dem Oxim eines ungesättigten Ketons keinen Schluß auf die räumliche Lage von dessen Hydroxyl ziehen, diese Reaktion also nicht, wie seinerzeit versucht wurde, als Mittel zur Bestimmung der Konfiguration solcher Oxime verwerten kann. Allerdings bleibt die Tatsache

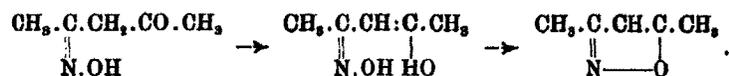
¹⁾ Ann. Chem. 493, 220 (1932).

bemerkenswert, daß man jene ungesättigten Ketone unter Bedingungen in Isoxazoline verwandeln kann, unter denen die Zwischenprodukte der Reaktion in fertigem Zustand sich nicht verändern. Aber man kann dies nicht mehr als ein Argument für eine Isomerisierung labiler „*syn*-Oxime“ betrachten, sondern muß dies vorläufig mit der Vermutung zu erklären suchen, daß die entstehenden Zwischenprodukte umwandlungsfähiger sind als die fertigen.

II. Isoxazole

Über die, namentlich von Claisen, genauer untersuchten Isoxazole ist weniger zu berichten; im wesentlichen sollen hier einige eigentümliche Beobachtungen über ihre Bildung im Zusammenhang besprochen werden.

Die bekannteste und praktisch wichtigste Synthese dieser Körper bildet die Umwandlung der Monoxime von β -Ketoaldehyden und β -Diketone in Isoxazole, z. B.

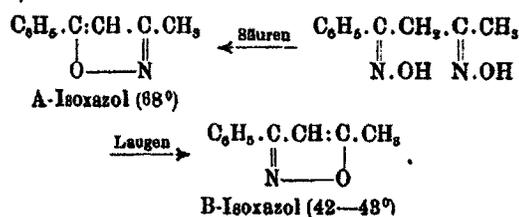


Die Neigung zum Ringschluß ist in vielen Fällen so groß, daß man die betreffenden Oxime bis jetzt noch nicht fassen konnte, sondern gleich ihre Umlagerungsprodukte erhielt. Sind die Oxime existenzfähig, so müssen sie doch vor Säuren geschützt werden, denn die geringsten Spuren von Säuren genügen, um die Isomerisierung herbeizuführen. Gegen Laugen sind die Monoxime beständiger, jedoch nur in der Kälte. Erwärmt man z. B. eine alkalische Lösung der Monoxime des Benzoyl-acetons oder des Dibenzoyl-methans auf dem Wasserbad, so beginnt sie alsbald sich zu trüben, und allmählich wird die ganze Menge der Ausgangsmaterialien in die betreffenden Isoxazole verwandelt. Bei den Monoximen der Ketoaldehyde geht die Reaktion weiter, da bekanntlich Isoxazole mit freier 3- oder 5-Stellung durch Laugen aufgespaltet werden.

Während der Übergang dieser Monoxime in Isoxazole ein ohne weiteres verständlicher Prozeß ist, läßt sich dies nicht in allen Fällen von der Umwandlung der entsprechenden Di-oxime in Isoxazole sagen. Daß sie beim Kochen der Di-

oxime mit Mineralsäuren oder starken organischen Säuren, wie Ameisensäure, stattfindet, ist nicht auffallend, da nach hydrolytischem Abbau der Dioxime zu Monoximen der Ringschluß ohne weiteres eintreten kann. Bemerkenswerter ist, daß die Dioxime auch in der Kälte, wenn auch langsam, durch Mineralsäuren in Isoxazole übergeführt werden, die — partielle — Verseifung geht also leichter vor sich, als es bei Oximen komplizierterer Körper gewöhnlich der Fall ist.

Da die Monoxime nicht nur durch Säuren, sondern auch durch Laugen in Isoxazole verwandelt werden, überrascht es nicht, daß auch die Dioxime in kochenden Laugen allmählich in diese cyclischen Körper übergehen, wenn auch im allgemeinen Oxime durch alkalische Medien weit weniger leicht verseift werden als durch saure. Dagegen ist es interessant, daß das Dioxim des Benzoyl-acetons mit Säuren ein anderes Isoxazol liefert als mit Laugen, denn jene verwandeln es in A-Isoxazol, diese in B-Isoxazol.



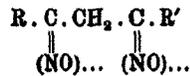
Beide Reaktionen scheinen völlig einheitlich zu verlaufen. Für die Wirkung der Laugen ist dies mit Sicherheit festgestellt worden, denn das entstandene Isoxazol schmolz ohne irgendwelche Reinigung gleich bei 42—43°; selbst Spuren des etwa beigemengten Isomeren hätten den Schmelzpunkt herabdrücken müssen. Nicht ganz so sicher ist es, ob bei der Behandlung mit Säuren ausschließlich A-Isoxazol (68°) entsteht, doch haben weder frühere Beobachter noch wir eine Beimengung des Isomeren entdecken können.

Da die Oximierung des Benzoyl-acetons am Carbonyl neben dem Methyl beginnt, sollte nach der — freilich nicht unbestrittenen — Regel, daß leichte Bildung und leichte Zersetzung meist Hand in Hand gehen, auch der Abbau an dieser Stelle einsetzen. Darnach würde die Bildung von B-Isoxazol der „normale“ Vorgang sein. Daß Säuren anders wirken,

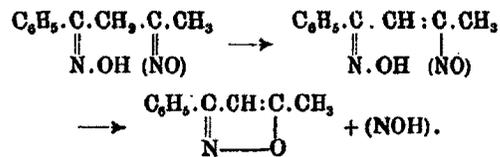
wird vermutlich mit der Salzbildung zusammenhängen, doch läßt sich darüber noch nichts Genaues sagen.

Auch bei hoher Temperatur gehen diese Dioxime unter Austritt von 1 Mol. Hydroxylamin in Isoxazole über. Dies wurde beispielsweise für das — damals als Oxamino-oxim aufgefaßte — Dioxim des Dibenzoyl-methans von Weitz¹⁾ festgestellt, denn er erhielt bei der Sublimation der Substanz 3,5-Diphenyl-isoxazol.

Die große Neigung zur Isoxazolbildung tritt vor allem bei der Oxydation der Dioxime mit Ferricyankalium in alkalischer Lösung zutage, denn die Reaktion verläuft bereits in der Kälte rasch und quantitativ. Ob das Oxydationsmittel, von dem 2 Mol. auf 1 Mol. Oxim erforderlich sind, an beiden Oximido-gruppen gleichzeitig angreift, und zuerst, ähnlich dem Verhalten des Benzophenon-oxims²⁾, ein Radikal von der Form



entsteht, oder ob sich der Oxydationsprozeß nur an einer der beiden Gruppen abspielt, läßt sich noch nicht sagen. Im zweiten Falle könnte man an eine stufenweise verlaufende Oxydation im Sinne folgender Formeln — am Beispiel des Benzoyl-aceton-dioxims — denken:



Versuche in größerem Maßstab sollen über den Verbleib des zweiten Stickstoffatoms Aufschluß geben.

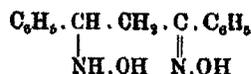
Daß die Reaktion auch bei rein aliphatischen Dioximen den gleichen Verlauf nimmt, beweist das Beispiel des Acetyl-aceton-dioxims, das durch alkalisches Ferricyankalium glatt zu 3,5-Dimethyl-isoxazol oxydiert wird.

Nicht nur die Dioxime der 1,3-Diketone, sondern auch die entsprechenden Oxamino-oxime gehen vielfach leicht in

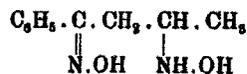
¹⁾ Diss., Freiburg i. Br. 1898.

²⁾ Auwers u. Wunderling, Ber. 66, 588 (1933).

Isoxazole über. So erhielt Weitz bei der Sublimation der Verbindung



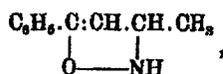
3,5-Diphenyl-isoxazol und analog geht das Oxamino-oxim



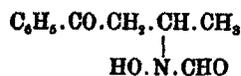
bei der Destillation in B-Isoxazol (43°) über. Man hätte bei diesen Reaktionen Isoxazoline erwarten können, doch ist es nicht wunderbar, daß diese Verbindungen bei der hohen Temperatur Wasserstoff abgeben, der das frei werdende Hydroxylamin in Ammoniak verwandelt.

Daß das Oxamino-oxim aus Benzal-acetophenon auch durch Natronlauge in Diphenyl-isoxazol verwandelt wird, beruht darauf, daß sich die Verbindung in Gegenwart von Alkali zum Dioxim oxydiert, daß dann weiter durch die Lauge in das Isoxazol übergeführt wird.

Auffallender ist, daß Isoxazole aus den Oxamino-oximen bei der Behandlung mit Säuren entstehen können und im Reaktionsgemisch Ammoniak vorhanden ist, doch läßt sich dies in manchen Fällen erklären. Wenn z. B. aus der Verbindung $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}(\text{N} \cdot \text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{NH} \cdot \text{OH}) \cdot \text{CH}_2$ durch kochende Schwefelsäure die Oximinogruppe abgespaltet wird und sich dann der Ring schließt, so entsteht ein vom normalen Typus abweichendes Isoxazolin



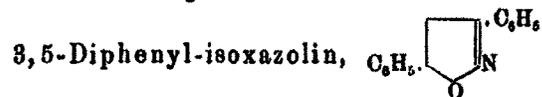
das besonders zur Abstoßung von Wasserstoff neigt. Entsprechend kann die beim Kochen mit Ameisensäure zunächst entstandene Substanz



nach dem Ringschluß Formaldehyd abgeben und dann in das beständigere Isoxazol übergehen. Dagegen fehlt vorläufig eine befriedigende Erklärung für die Tatsache, daß Eisessig im Gegensatz zu den anderen Säuren die Oxaminogruppe ent-

fernt, und das durch Ringschluß entstehende Isoxazolin trotz seiner normalen Struktur gleichfalls ein Isoxazol — das B-Derivat — wird.

Experimenteller Teil



Um zu prüfen, ob dieses Isoxazolin aus Benzal-acetophenon, Hydroxylamin und überschüssigem Alkali auch in der Kälte entsteht, schlammte man das Keton (1 Mol.-Gew.) in Alkohol auf, gab dazu eine wäßrige Lösung von salzsaurem Hydroxylamin (knapp 1 Mol.-Gew.) und Ätznatron ($1\frac{1}{2}$ Mol.-Gew.) und schüttelte das Gemisch 2 Stunden auf der Maschine, wobei das Keton allmählich in Lösung ging. Als man am nächsten Tag vom ausgeschiedenen Kochsalz abfiltrierte und die Flüssigkeit vorsichtig mit Wasser versetzte, fiel ein Körper aus, der nach dem Umkrystallisieren aus Benzin (Sdp. 80—90°) bei 74° bis 75° schmolz und sich auch durch die Mischprobe als 3,5-Diphenyl-isoxazolin erwies.¹⁾

Außerdem entstand auch bei Versuchen, die zur Darstellung anderer Oximierungsprodukte des Benzal-acetophenons in der Kälte durchgeführt wurden, als Nebenprodukt regelmäßig mehr oder weniger von diesem Isoxazolin (vgl. die voranstehende erste Mitteilung). Dagegen wurde in Übereinstimmung mit früheren Versuchen keine Spur des Körpers erhalten, wenn Benzal-acetophenon-oxim (115—116°) in der Kälte oder Wärme mit oder ohne Zusatz von Hydroxylamin mit Alkali behandelt wurde. Beispielsweise ließ man eine methylalkoholische Lösung von 1 g Oxim (1 Mol.-Gew.), 0,94 g salzsaurem Hydroxylamin (3 Mol.-Gew.) und 1,1 g Ätznatron (6 Mol.-Gew.) zunächst 1 Tag bei Zimmertemperatur stehen. Beim Ansäuern einer Probe fiel unverändertes Oxim aus. Nun wurde das Ganze 1 Tag unter Rückfluß gekocht, darauf der Methylalkohol verjagt und mit Wasser versetzt. Die ausgeschiedene, halbfeste Masse nahm man in wenig Natriummethylatlösung auf und versetzte mit Äther. Es trat keine Fällung ein, ein Zeichen da-

¹⁾ Versuch von Herrn Dr. E. Wolter.

für, daß sich kein Dibenzoyl-methan-dioxim gebildet hatte. Nach Verjagen des Äthers schied sich beim Einleiten von Kohlendioxyd ein Niederschlag aus, der ohne weitere Reinigung bei 107—108° schmolz und mit reinem Oxim (116°) keine Schmelzpunktsdepression gab. Auch in der Hitze war demnach das Ausgangsmaterial nahezu unverändert geblieben; insbesondere konnte kein Diphenyl-isoxazolin nachgewiesen werden.

Über die Umwandlung des Biderivates in Diphenyl-isoxazolin wurden folgende Versuche angestellt:

1. Eine alkoholische Lösung von 1 g Biderivat (1 Mol.-Gew.) 0,3 g salzsaurem Hydroxylamin (2 Mol.-Gew.) und 0,5 g Ätzkali (4 Mol.-Gew.) kochte man 1 Stunde auf dem Wasserbad, verjagte den Alkohol unter vermindertem Druck und behandelte dann mit Wasserdampf. Es ging eine geringe Menge eines Öles über, das durch sein p-Nitrophenylhydrazon als Acetophenon erkannt wurde. Im Kolben war eine feste Substanz zurückgeblieben, die nach dem Verreiben mit wenig Methylalkohol bei 73—75° schmolz und mit 3,5-Diphenyl-isoxazolin keine Schmelzpunktserniedrigung zeigte.

2. Eine alkoholische Lösung von 2 g Biderivat (1 Mol.-Gew.), 0,3 g salzsaurem Hydroxylamin (1 Mol.-Gew.) und 0,11 g Natrium (1 At.-Gew.) blieb 1 Tag bei Zimmertemperatur stehen. Dann dunstete man im Vakuum ein und filtrierte von Zeit zu Zeit die entstandenen Niederschläge ab. Sämtliche so gewonnenen Produkte schmolzen bei 189° und waren unverändertes Ausgangsmaterial. Nach dem völligen Verdampfen der Flüssigkeit hinterblieb ein Rückstand, der durch Verreiben mit Benzol gereinigt wurde. Es wurde lediglich eine sehr hoch schmelzende Substanz gefunden, die vermutlich das von Fleck beschriebene innere Anhydrid eines Oxims des Biderivates war.

3. Der Versuch wurde wiederholt, mit dem Unterschied, daß man 2 Mol.-Gew. salzsaures Hydroxylamin und 3 Mol.-Gew. Ätznatron anwandte. Wiederum wurde hauptsächlich das Ausgangsmaterial zurückgewonnen, doch war etwas mehr von dem Anhydrid seines Oxims entstanden. Diphenyl-isoxazolin war wiederum nicht nachzuweisen.

4. Die Lösung von 1 g Biderivat in Alkohol wurde mit 5 ccm konz. Salzsäure versetzt und 1 Tag auf dem Wasserbad gekocht. Nach dem Abdampfen des Alkohols blieb ein Pro-

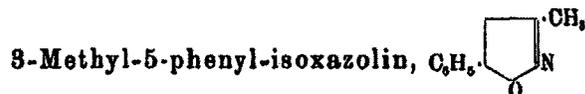
dukt zurück, das roh zwischen 130° und 170° schmolz, doch stieg der Schmelzpunkt durch Umkrystallisieren aus Benzol auf 181—190°. Das Ausgangsmaterial war also zum größten Teil unverändert geblieben, denn die umkrystallisierte Substanz hielt die Mischprobe aus.

Das Diphenyl-isoxazolin wurde in Chinolin optisch untersucht.

12,380prozent. Lösung: $d_4^{23,6} = 1,0980$. — $n_D = 1,61460$, $n_{H\alpha} = 1,62313$,
 $n_{H\beta} = 1,64477$ bei 23,6°.

Chinolin: $d_4^{23,6} = 1,0909$. — $n_D = 1,61674$, $n_{H\alpha} = 1,62543$, $n_{H\beta} = 1,64774$
bei 23,6°.

	M_a	M_D	$M_{\beta} - M_a$
Ber. für $C_{10}H_{12}O \cdot O=N=C \Gamma_6$ (223,12)	66,00	66,51	1,68
Gef.	66,20	66,85	2,14
EM	+0,20	+0,34	+0,46



Als Ausgangsmaterial dienten teils das bekannte Benzal-aceton-oxim vom Schmp. 116°, teils sein bei 105—106° schmelzendes Isomeres, letzteres jedoch in nicht ganz reiner Form (vgl. die voranstehende Arbeit). Die Umwandlung wurde durch konz. Schwefelsäure bewirkt. Da bei Wasserbadtemperatur das Oxim z. T. zum Keton verseift wurde, führte man die vergleichenden Versuche bei Zimmertemperatur durch. Man ließ die Lösung in Schwefelsäure 14 Tage stehen, goß dann auf Eis und schüttelte mit Äther durch. Noch vorhandenes Oxim blieb dabei der Hauptsache nach in der Säure. Den Rückstand des ätherischen Auszuges nahm man in Petroläther auf und schüttelte mehrfach mit Claisenscher Lauge durch, um den Rest des Oxims zu entfernen. Das nach dem Verjagen des Petroläthers hinterbliebene Öl versetzte man in alkoholischer Lösung mit salzsaurem p-Nitrophenylhydrazin; es schied sich jedoch in keinem Fall das schwer lösliche p-Nitrophenylhydrazon des Benzal-acetons¹⁾ aus, es war also unter diesen Arbeitsbedingungen keine Hydrolyse des Oxims

¹⁾ Auwers u. E. Lämmerhirt, Ber. 58, 1923 (1925).

eingetreten. Zum Schluß trieb man das ölige Reaktionsprodukt mit Wasserdampf über, trocknete es in Äther und rektifizierte im Vakuum.

3 Versuche mit je 10 g Oxim lieferten durchschnittlich je 2 g indifferentes Öl; im einzelnen schwankten die Ausbeuten zwischen 1,85 g und 2,3 g. Ob das Ausgangsmaterial reines Oxim (116°) oder ein Gemisch der Oxime war, machte dabei keinen wesentlichen Unterschied.

Das 3-Methyl-5-phenyl-isoxazolin ist ein farbloses Öl, das unter 13 mm bei 151—152° siedet. Besitzt einen schwachen Blütenduft.

0,1724 g Subst.: 0,4717 g CO₂, 0,1076 g H₂O. — 0,1170 g Subst.: 9,0 cem N (18°, 747 mm).

C ₁₀ H ₁₁ ON	Ber. C 74,5	H 6,9	N 8,7
	Gef. „ 74,6	„ 7,0	„ 8,9

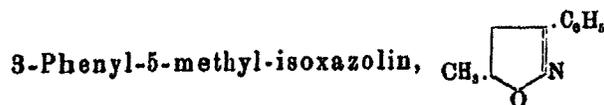
Der Körper wurde einmal in unverdünntem Zustand und einmal in Chinolin optisch untersucht.

I. $d_4^{20} = 1,0852$. — $n_D = 1,53686$, $n_{He} = 1,54153$, $n_B = 1,55310$, $n_V = 1,56347$ bei 22,8°.

II. 15,732 Prozent. Lösung: $d_4^{20} = 1,0907$. — $n_D = 1,60907$, $n_{He} = 1,61102$, $n_B = 1,63154$ bei 23,7°.

Chinolin: $d_4^{20} = 1,0908$. — $n_D = 1,61669$, $n_{He} = 1,62588$, $n_B = 1,64769$ bei 23,7°.

	M _a	M _D	M _B —M _a	M _V —M _a
Ber. für C ₁₀ H ₁₁ O ^o -N=C ₆ H ₅ (161,10)	46,69	47,02	1,09	1,74
Gef. { I	46,35	46,69	1,16	1,90
II	45,32	46,12	1,14	—
EM I	-0,34	-0,33	+0,07	+0,16
EM II	-0,87	-0,90	+0,05	—



5,5 g Crotonyl-benzol (1 Mol.-Gew.), 13,2 g salzsaures Hydroxylamin (5 Mol.-Gew.) und 12 g Ätznatron (8 Mol.-Gew.) blieben in alkoholischer Lösung 8 Tage stehen. Die Flüssigkeit blieb klar. Nachdem der Alkohol im Vakuum abgedampft war, schied sich ein Öl aus, das bald erstarrte. Nach mehrfachem Umkrystalli-

sieren aus niedrigsiedendem Petroläther schmolz die Substanz, das obengenannte Isoxazolin, konstant bei 49—50°. Fettglänzende, flache Blättchen. Im Geruch ähnelt es dem Isomeren. In den gebräuchlichen organischen Mitteln sehr leicht löslich.

Bei einem zweiten Versuch kochte man 5 g Crotonylbenzol (1 Mol.-Gew.), 7,2 g salzsaures Hydroxylamin (9 Mol.-Gew.) und 8,2 g Ätznatron (6 Mol.-Gew.) 1 Tag in alkoholischer Lösung unter Rückfluß. Man verdampfte darauf den Alkohol, nahm das zurückgebliebene Öl in Äther auf, trocknete und rektifizierte zum Schluß im Vakuum. Unter 14 mm Druck ging konstant bei 154—156° ein farbloses Öl über, das alsbald erstarrte. Der Schmp. 49—50° und die Mischprobe erwiesen, daß das gleiche Isoxazolin entstanden war. Als Nebenprodukt fanden sich nur Spuren eines Oxamino-oxims (vgl. die voranstehende Arbeit).

0,1533 g Subst.: 0,4191 g CO₂, 0,0951 g H₂O. — 0,1184 g Subst.: 8,5 ccm N (18°, 754 mm).

C ₁₀ H ₁₁ ON	Ber. C 74,5	H 6,9	N 8,7.
	Gef. „ 74,6	„ 6,9	„ 8,8

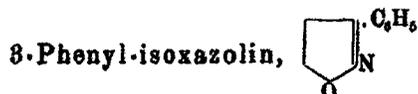
Die Substanz wurde in Chinolin optisch untersucht.

11,741proz. Lösung: $d_{20}^{25} = 1,0912$. — $n_D = 1,60875$, $n_{He} = 1,61760$,
 $n_B = 1,63810$ bei 23,5°.

Chinolin: $d_{20}^{25} = 1,0910$. — $n_D = 1,61678$, $n_{He} = 1,62547$,
 $n_B = 1,64778$ bei 23,5.

	M _α	M _D	M _B —M _α
Ber. für C ₁₀ H ₁₁ O ^O -N=C ₃ (161,10)	46,69	47,02	1,09
Gef.	46,95	47,32	1,24
EM	+ 0,26	+ 0,30	+ 0,15

Um die Verbindung durch Oxydation in das entsprechende Isoxazol überzuführen, gab man zu ihrer Lösung in Eisessig Chromtrioxyd im gleichen Mittel. Auch nach Zusatz einer verhältnismäßig großen Menge, war kein Ende der Reaktion zu erkennen. Man unterbrach den Versuch und engte die Lösung ein. Hierbei gewann man einen Teil des Ausgangsmaterials zurück. Ein anderer Teil mußte gänzlich zerstört sein, denn es gelang nicht, ein bestimmtes Oxydationsprodukt zu fassen.



Als Ausgangsmaterialien benutzte man das β -Chlorpropionphenon oder das β -Acetoxy-propionphenon. Ersteres wurde z. T. direkt aus β -Chlorpropionsäure nach dem Verfahren von Hale und Britton¹⁾ bereitet, z. T. aus dem Chlorid der Säure nach Friedel-Crafts gewonnen.

Zur Darstellung des noch nicht beschriebenen Acetats kochte man das Chlorid mit der $1\frac{1}{2}$ fach molekularen Menge Kalium- oder Natrium-acetat $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ Stunde in Eisessig, goß dann mitsamt dem ausgeschiedenen Salz in Wasser und neutralisierte mit Pottasche. Das Reaktionsprodukt fiel mitunter als Öl, das jedoch bald erstarrte, aus, mitunter sofort fest, jedoch durch etwas Öl verunreinigt. Man kann die Substanz aus verdünntem Methylalkohol umkrystallisieren und erhält sie so in farblosen, glänzenden Blättchen, die bei 53 — 54° schmelzen. In den meisten organischen Mitteln leicht löslich, mäßig in Petroläther.

0,1180 g Subst.: 0,2936 g CO_2 , 0,0676 g H_2O .

$\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_2$	Ber. C 68,7	H 6,9
	Gef. „ 69,0	„ 6,5

Bei einem Versuch, das Rohprodukt durch Destillation zu reinigen, ging unter 12 mm Druck die Hauptmenge von 170 — 185° über, erstarrte und erwies sich als genügend rein. Zwischen 110° und 170° fing man jedoch einen beträchtlichen Vorlauf an, der stark ungesättigt war. Ein Teil des Acetats hatte offenbar Essigsäure abgespaltet und war in Vinyl-phenyl-ke-ton übergegangen.

Um das Acetat in das freie Oxyketon zu verwandeln, ließ man zu seiner siedenden alkoholischen Lösung langsam n-Kalilauge tropfen. Nachdem der Alkohol im Vakuum abgedampft worden war, hinterblieb ein stechend riechendes Öl, das in der üblichen Weise gereinigt und dann im Vakuum destilliert wurde. Hierbei verwandelte es sich zum Teil in eine zähe Masse. Diese Erscheinung, sowie der Geruch deuteten darauf hin, daß das Reaktionsprodukt Vinyl-phenyl-

¹⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 41, 845 (1919).

keton enthielt. Von einer näheren Untersuchung wurde abgesehen, ebenso von weiteren Verseifungsversuchen.

Zur Oximierung des β -Chlor-propiofenons kochte man eine alkoholische Lösung von 4,5 g Keton (1 Mol.-Gew.), 2,8 g salzsaurem Hydroxylamin ($1\frac{1}{2}$ Mol.-Gew.) und 4,8 g Ätznatron (4 Mol.-Gew.) 2 Stunden auf dem Wasserbad, verdampfte dann den Alkohol und gab Wasser hinzu. Es fiel ein ziemlich schmieriges Produkt aus, das abfiltriert und auf Ton gestrichen wurde. Aus dem Filtrat schieden sich spitze, kleine Blättchen aus, jedoch war ihre Menge nur gering. Ihr Schmelzpunkt lag bei 56—58°. Man krystallisierte die Substanz zusammen mit dem ersten Produkt aus Ligroin um und erhielt farblose Tafeln vom konstanten Schmelzp. 66—67°, die das 3-Phenyl-isoxazolin darstellten. In den meisten organischen Mitteln sehr leicht löslich, mäßig in Petroläther. Trocken fast geruchlos; beim Übertreiben mit Dampf tritt ein süßlicher Geruch auf.

0,0465 g Subst.: 8,95 ccm N (21°, 751 mm).

C_9H_9ON Ber. N 9,5 Gef. N 9,7

Die optische Untersuchung geschah in Chinolin.

I. 12,897 Prozent. Lösung: $d_4^{24,3} = 1,0954$. — $n_D = 1,61056$,
 $n_{He} = 1,61894$, $n_B = 1,64050$ bei 24,3°.

Chinolin: $d_4^{24,3} = 1,0903$. — $n_D = 1,61642$, $n_{He} = 1,62511$,
 $n_B = 1,64742$ bei 24,3°.

II. 20,875 Prozent. Lösung: $d_4^{20,6} = 1,1024$. — $n_D = 1,60887$,
 $n_{He} = 1,61707$, $n_B = 1,63816$ bei 20,6°.

Chinolin: $d_4^{20,6} = 1,0988$. — $n_D = 1,61776$, $n_{He} = 1,62645$,
 $n_B = 1,64877$ bei 20,6°.

	M_a	M_D	$M_B - M_a$
Ber. für $C_9H_9O \cdot O=N^C \overline{F}_e$ (147,08)	42,09	42,40	1,02
Gef. { I	42,67	43,05	1,40
II	42,65	43,05	1,39
EM (Mittel)	+0,57	+0,65	+0,88

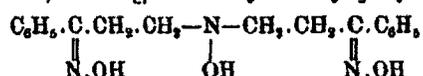
Bei einem zweiten Versuch ging man vom β -Acetoxypropiofenon aus und kochte 1 g des Körpers (1 Mol.-Gew.), 0,75 g salzsaures Hydroxylamin (2 Mol.-Gew.) und 1,75 g Ätznatrium (6 Mol.-Gew.) in Alkohol 2 Stunden auf dem Wasserbade. Nach dem Abdampfen des Alkohols blieb ein Öl zurück, das man in Äther aufnahm und trocknete. Auch der Rückstand

des ätherischen Auszuges war ölig, erstarrte jedoch beim Impfen mit 3-Phenyl-isoxazolin völlig und zeigte nach dem Umkrystallisieren aus Ligroin gleichfalls den Schmp. 66—67°.

Während das Isoxazolin bei dem ersten Versuch nur ein Nebenprodukt bildete, war es bei dem zweiten fast ausschließlich entstanden.

Oxydation. Man löste 1 g Phenyl-isoxazolin in Eisessig und gab bei einer Temperatur von 70—80° etwas mehr als die zur Überführung in ein Isoxazol theoretisch erforderliche Menge (0,45 g) Chromtrioxyd hinzu. Darauf stumpfte man die Säure annähernd mit Natronlauge ab, machte mit Soda alkalisch und behandelte mit Wasserdampf. Es ging eine beträchtliche Menge unveränderten Isoxazolins über; 3-Phenyl-isoxazol wurde nicht erhalten.

Dioxim des N,N-Di-[β-benzoyl-äthyl]-hydroxylamins,



Nachdem man bei dem oben beschriebenen Oximierungsversuch mit β-Chlor-propioiphenon das entstandene Phenyl-isoxazolin abfiltriert hatte, schüttelte man die alkalische Flüssigkeit mit Äther durch, um etwa noch vorhandene Reste jener Substanz zu entfernen, und leitete dann Kohlendioxyd ein. Es fiel ein Öl aus, das in ätherischer Lösung getrocknet wurde. Nach dem Verjagen des Äthers blieb der Stoff immer noch als Öl zurück, erstarrte jedoch beim Verreiben mit Methylalkohol. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Methylalkohol schmolz das Dioxim konstant bei 154—155°. Zu Drusen vereinigte, etwas gelbliche Prismen. Nahezu unlöslich in Benzol, Benzin und Chloroform, mäßig löslich in Alkohol, leicht in Eisessig.

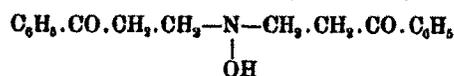
4,110 mg Subst.: 10,005 mg CO₂, 2,855 mg H₂O. — 0,0466, 0,0509 g Subst.: 5,21, 5,78 ccm N (18°, 751 mm, 21°, 751 mm).

C ₁₆ H ₂₁ O ₃ N ₂	Ber. C 66,0	H 6,5	N 12,8
	Gef. „ 66,4	„ 6,4	„ 13,0, 13,0

Die Substanz reduziert Fehlingsche Lösung bei gelindem Erwärmen. Sie ist sowohl in Laugen wie in Mineralsäuren löslich.

Führt man die Oximierung in der Kälte durch, so erhält man beide Stoffe, das Isoxazolin und das Dioxim, in reinerer Form nebeneinander. Als Beispiel diene folgender Versuch: 4,4 g Acetat (53—54°) löste man in möglichst wenig Methylalkohol, gab dazu allmählich eine Lösung von freiem Hydroxylamin aus 4,8 g = 3 Mol.-Gew. salzsaurem Hydroxylamin und 5,5 g = 6 Mol.-Gew. Ätznatron und ließ das Gemisch über Nacht stehen. Als man darauf den Alkohol im Vakuum abdestillierte, schieden sich Krystalle ab, die ohne weitere Reinigung bei 63—66° schmolzen, also, wie auch die Mischprobe bewies, fast reines 3-Phenyl-isoxazolin waren. Aus dem alkalischen Filtrat fällte Kohlendioxyd kein Öl, sondern eine zusammenbackende, krystallinische Masse, die nach dem Abpressen auf Ton aus Methylalkohol umkrystallisiert wurde. Der Schmp. 153° zeigte an, daß so gut wie reines Dioxim vorlag.

NN-Di-[β-benzoyl-äthyl]-hydroxylamin,



Zur Verseifung erwärmte man das Dioxim 2 Stunden mit Salzsäure 1 : 1 auf dem Wasserbad. Es ging dabei in Lösung. Beim Erkalten krystallisierte das entstandene Diketon aus. Im Rohzustand schmolz es bei 136—137°; nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol konstant bei 140°. Farblose Blättchen. Unlöslich in Benzin und Schwerbenzin, schwer löslich in Benzol, leicht in Methylalkohol.

0,0572 g Subst.: 2,25 ccm N (18°, 745 mm).

$\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}$ Ber. N 4,7 Gef. N 4,5

Um das Diketon in das zugehörige Dioxim zurückzuverwandeln, ließ man eine alkoholische Lösung von je 0,3 g Keton, salzsaurem Hydroxylamin und Ätznatron 1 Tag bei Zimmertemperatur stehen. Beim Verjagen des Alkohols krystallisierte eine Substanz von Isoxazolincharakter aus, die jedoch ganz unscharf zwischen 50° und 70° schmolz. Durch fraktionierte Krystallisation aus Petroläther gelang es eine Verbindung zu isolieren, die glänzende Blättchen bildete und konstant bei 58—59° schmolz. Gemische mit 3-Phenyl-isoxazolin wiesen

starke Depressionen auf. Vermutlich lag in dem Körper das isomere 5-Phenyl-derivat vor, doch konnte dies wegen der geringen Substanzmenge noch nicht festgestellt werden. Der Körper roch auch in trockenem Zustand stark blütenartig.

β -Chlor-butyrophenon

β -Chlor-buttersäure wurde nach der Arbeitsweise von Scheibler¹⁾ entsprechend dessen Angaben in fast quantitativer Ausbeute und völlig reinem Zustand gewonnen. Siedep.₁₁ 108° bis 110°. Zur Überführung in ihr Chlorid kochte man die Säure einige Stunden mit der 4 fachen Menge Thionylchlorid, verjagte darauf dessen Überschuß und rektifizierte im Vakuum. Auch hier war die Ausbeute sehr gut. Siedep.₁₁ 51—53°.

Um das gewünschte Chlor-butyrophenon nach der Methode von Friedel-Crafts darzustellen, gab man zu einer Lösung von 47 g des Chlorids in 50 g Benzol und 150 g Schwefelkohlenstoff allmählich 60 g Aluminiumchlorid. Die Entwicklung von Chlorwasserstoff begann sofort und war nach 1 tägigem Stehen bei Zimmertemperatur beendet. Nach der üblichen Aufarbeitung dampfte man die ätherische Lösung der Reaktionsprodukte ein. Der Rückstand war ein Gemisch von Krystallen und einem Öl, das man scharf absaugte und dann im Vakuum destillierte. Zwischen 135° und 140° unter 18 mm Druck ging Propenyl-phenyl-keton über; dann folgte von 190—200° eine Fraktion, die erstarrte. Die Substanz erwies sich als identisch mit den erwähnten Krystallen. Sie war chlorfrei, schmolz bei 74° und stimmte auch in den übrigen Eigenschaften mit dem β -Phenyl-butyrophenon, $C_6H_5.CO.CH_2.CH(C_6H_5).CH_3$, überein. Es hatten also beide Chloratome des β -Chlor-buttersäurechlorids an der Reaktion teilgenommen.

Sehr leicht und glatt ließ sich dagegen das β -Chlor-butyrophenon durch Anlagerung von Chlorwasserstoff an Propenyl-phenyl-keton gewinnen. Man sättigte zu diesem Zweck eine eisgekühlte Lösung des Ketons in Eisessig mit trockenem Chlorwasserstoff, goß darauf sofort in Eiswasser, stimpfte den größten Teil der Säure mit Natronlauge ab und neutralisierte mit Soda. Das abgeschiedene klare, gelbe Öl trocknete man

¹⁾ Ber. 48, 1443 (1915).

in Äther über Chlorcalcium, verjagte dann den Äther und analysierte das zurückgebliebene, angenehm süßlich riechende Öl.

0,1824 g Subst.: 0,1027 g AgCl.

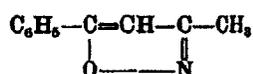
$C_{10}H_{11}OCl$ Ber. Cl 19,4 Gef. Cl 19,2

Bei einem zweiten Versuch schied sich beim Eingießen des Reaktionsproduktes in Eiswasser das Keton fest ab und konnte aus Methylalkohol umkrystallisiert werden. Farblose Krystalle vom Schmp. 24—25°.

Einwirkung von Hydroxylamin

1. Eine alkoholische Lösung von 2 g Keton (1 Mol.-Gew.), 2,3 g salzsaurem Hydroxylamin (3 Mol.-Gew.) und 2,27 g Pottasche ($1\frac{1}{2}$ Mol.-Gew.) ließ man 1 Tag bei Zimmertemperatur stehen und destillierte darauf den Alkohol im Vakuum ab. Hierbei schied sich ein weißer Körper ab, dessen Menge sich auf Zusatz von Wasser noch vermehrte. Man trocknete die Substanz auf Ton, digerierte sie dann mit Petroläther und krystallisierte sie schließlich einmal aus Methylalkohol um. Der Schmp. 149—150° ließ vermuten, daß das aus dem Crotonylbenzol erhältliche Oxamino-oxim (150—151°) vorlag, was durch den Mischschmelzpunkt bestätigt wurde.

2. Der Versuch wurde mit 5,75 g Keton, 6,6 g salzsaurem Hydroxylamin und 6,5 g Pottasche — das molare Verhältnis war dasselbe wie bei 1 — wiederholt, jedoch ließ man die Lösung 2 Tage stehen. Diesmal schied sich, nachdem der Alkohol im Vakuum verdampft war, auf Zusatz von Wasser ein dickes Öl ab, das man mit Natronlauge behandelte. Ungelöst blieben Blättchen, die bei 68° schmolzen und auch durch den Mischschmelzpunkt als A-Isoxazol



erkannt wurden. Aus dem Filtrat wurde durch Kohlensäure das Oxamino-oxim (150°) gefällt. Ein Öl, das in geringer Menge daneben entstanden war, konnte nicht identifiziert werden.

3. Eine Wiederholung des zweiten Versuchs führte zu genau dem gleichen Ergebnis.

4. 4 g Keton (1 Mol.-Gew.), 2,8 g salzsaures Hydroxylamin ($1\frac{1}{2}$ Mol.-Gew.) und 3,5 g Ätznatron (4 Mol.-Gew.) blieben in alkoholischer Lösung 2 Tage stehen. Nach dem Verjagen des Alkohols blieb ein Öl zurück, daß von der alkalischen Flüssigkeit durch Äther getrennt und nach dem Trocknen im Vakuum destilliert wurde. Es ging bei $149-150^{\circ}$ unter 14 mm Druck über, erstarrte darauf und erwies sich durch seinen Schmelzpunkt $49-50^{\circ}$ und direkten Vergleich als 3-Phenyl-5-methylisoxazolin. Aus der alkalischen Lösung wurde wiederum das Oxamino-oxim isoliert.

3,5-Dimethyl-isoxazol

Zu einer alkalischen Lösung von Acetyl-aceton-dioxim gab man Ferricyankalium, bis die gelbe Farbe bestehen blieb, zog die Flüssigkeit erschöpfend mit Äther aus, trocknete über Natriumsulfat und rektifizierte. Bei 140° ging ein farbloses Öl von charakteristisch unangenehmem Geruch über, das mit Sublimat einen weißen Niederschlag vom Schmp. 125° gab. Ein Vergleichspräparat von Dimethyl-isoxazol aus Acetyl-aceton und Hydroxylamin und dessen Sublimatverbindung erwiesen sich als identisch.

Als man Phosphorpentachlorid auf eine ätherische Lösung des Dioxims unter Eiskühlung einwirken ließ und nachher in der üblichen Weise aufarbeitete, erhielt man gleichfalls 3,5-Dimethyl-isoxazol, das wiederum an der Sublimatverbindung (125°) erkannt wurde.

Mitteilung aus dem Laboratorium für organische Chemie
der Universität Cluj (Klausenburg)

Mechanismus der Ch. Mayerschen Triphenyl- piperidonsynthese

Von Eugen Macovski und Alexandru Silberg

(Eingegangen am 28. Februar 1933)

In einer früheren Mitteilung¹⁾ wurde die Hypothese aufgestellt, daß die acyclischen Monosaccharide instabil seien, weil sie die Tendenz hätten, durch Wasserabgabe in ungesättigte, hydrolytisch leicht spaltbare Verbindungen überzugehen. Auf Grund dieser Idee haben wir versucht, das Cinnamylidenanilin zu oxydieren. Die erhaltenen Resultate, welche den Gegenstand einer späteren Mitteilung bilden werden, haben unsere Aufmerksamkeit auf das Verhalten der Schiffischen Basen gegenüber Oxydationsmitteln gelenkt. Daher haben wir die Untersuchung der einfachsten Schiffischen Base, des Benzalanilins in Angriff genommen.

Wird zu der acetonischen Benzalanilinlösung Wasserstoffperoxyd hinzugegeben und nach einigen Stunden das überschüssige Aceton verdampft, so erhält man in guter Ausbeute eine weiße, krystalline Verbindung, vom Schmp. 91° und der Bruttoformel: $C_{16}H_{17}ON$.

Diese basische Verbindung ist in kalten, verdünnten Säuren löslich und kann aus diesen Lösungen durch anorganische Basen ausgefällt werden.

Saure Hydrolyse spaltet diese Verbindung in Anilin und Benzalaceton; letzteres wurde als Phenylhydrazon und Dibrombenzalaceton identifiziert.

Die Substanz ist in kalter, konz. Schwefelsäure mit gelber Färbung löslich und liefert nach dem Verdünnen mit Wasser

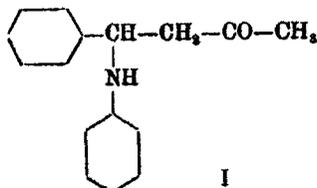
¹⁾ E. Macovski, Bull. soc. chim. 51, 1306 (1932).

Benzalacetone, während Anilin als Sulfat in der Lösung bleibt.
(Keine Kondensation zu Chinolinderivat!)

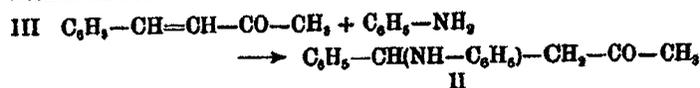
Die Einwirkung von Phenylhydrazin führt bei Siedehitze zu Methyl-di-phenyl-pyrazolin.

Die chloroformische, mit viel Brom versetzte Lösung jener Verbindung, entwickelt reichliche Mengen Bromwasserstoffsäure. Aus dem Reaktionsgemisch kann man Tribromanilin und einen weißen, halogenhaltigen, stickstofffreien, bei 115° schmelzenden Stoff absondern.

Alle diese Reaktionen zeigen¹⁾, daß der Verbindung $C_{16}H_{17}ON$ die Strukturformel (I) entspricht (1-Phenyl-1-phenyl-amino-butanon-3).



Um diese Strukturformel (I) auf ihre Richtigkeit hin zu prüfen, haben wir versucht, dieselbe Verbindung auf einem anderen Wege darzustellen. Tatsächlich ergeben äquimolekulare Mengen Anilin und Benzalacetone das Anlagerungsprodukt (II) (Schema III), das mit der oben beschriebenen Verbindung (I) identisch ist.



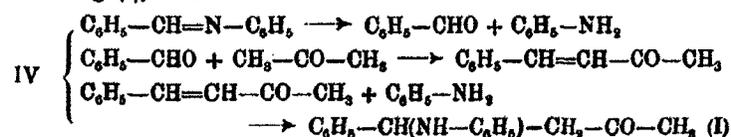
Auch wenn man Benzaldehyd, Aceton, Wasserstoffperoxyd und Anilin zusammenmischt (vgl. Versuchsteil) erhält man dieselbe Verbindung (I); es ist also nicht notwendig, Benzalanilin als Ausgangsstoff zu verwenden.

Um die Bildung der Substanz (I) aus Benzalanilin und Aceton (oder aus Benzaldehyd, Aceton und Anilin) in Gegenwart von Wasserstoff-peroxyd zu erklären, nehmen wir folgendes an:

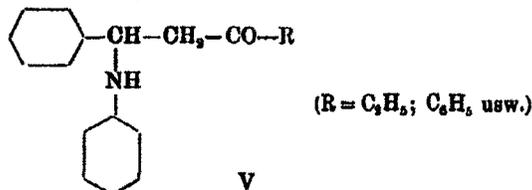
Das acetonische Wasserstoffperoxyd bewirkt eine schnelle Spaltung des Benzalanilins in Anilin und Benzaldehyd; der in

¹⁾ Vgl. dazu: Ch. Mayer, Bull. Soc. chim. 33, 958 (1905).

Freiheit gesetzte Benzaldehyd reagiert mit Aceton und liefert Benzalacetone; letzteres lagert Anilin an und ergibt die Verbindung (I), Schema IV.



Ch. Mayer hat eine Reihe der mit (I) analog gebauten Verbindungen (V) durch die Einwirkung von Methylketonen auf das Benzalanilin in alkoholischer Lösung (ohne Wasserstoffperoxyd) erhalten.¹⁾



Wir glauben, daß der von uns oben gegebene Mechanismus (IV) auch bei diesen Synthesen anzuwenden sei. Nur werden in diesen Fällen die hydrolytischen Spaltungen viel langsamer vor sich gehen, was die lange Zeit (mehrere Tage bis mehrere Wochen), die für die Bildung der Substanzen (V) nach dieser Methode (entsprechend dem Schema IV) notwendig ist, zu erklären vermag.

Die Tatsache, daß dieselben Verbindungen (V) durch die Anlagerung von Anilin an α,β -ungesättigte Ketone viel schneller entstehen, scheint den Mechanismus (IV) zu unterstützen; z. B. führt die Anlagerung von Anilin an Benzalacetophenon²⁾ in wenigen Stunden zur Substanz V (R = C₆H₅), die sich nach Ch. Mayer³⁾ in alkoholischer Lösung von Acetophenon und Benzalanilin⁴⁾ erst nach mehrtägigem Stehen bildet.

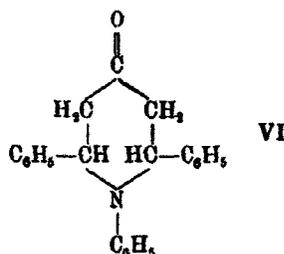
¹⁾ Ch. Mayer, Bull. Soc. chim. 33, 157, 395 (1905).

²⁾ J. Tambor u. F. Wildi, Ber. 31, 352 (1898); vgl. auch: G. Reddellien u. C. Weygand, Ber. 47, 1888 (1914).

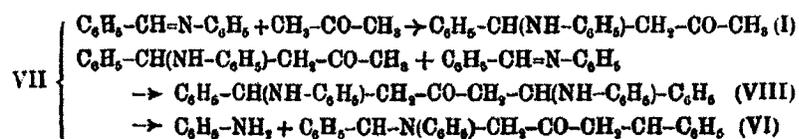
³⁾ Ch. Mayer, Bull. Soc. chim. 33, 158 (1905).

⁴⁾ Nach W. Dilthey u. W. Nagel [dies. Journ. [2] 130, 161 (1931)] erhält man dieselbe Verbindung (V, R = C₆H₅) in durchschnittlich dreiwöchiger Kondensation (in wenig Alkohol) von Benzaldehyd, Acetophenon und Anilin.

In Zusammenhang mit den eben beschriebenen Tatsachen steht Ch. Mayer's Triphenylpiperidonsynthese. Nach Ch. Mayer¹⁾ ergibt die Lösung von Aceton und Benzalanilin in Alkohol: N,α,α'-Triphenylpiperidon (VI).



Um die Bildung dieser Substanz (VI) zu erklären, nimmt Ch. Mayer folgenden Mechanismus (VII) an.¹⁾



Ch. Mayer hat die Verbindung (I) bei seiner Synthese als Zwischenstufe vermutet; doch ist es ihm weder gelungen diese Verbindung (I) zu isolieren, noch ihre Anwesenheit im Reaktionsgemische festzustellen. Die zweite, ebenfalls hypothetische Stufe, wäre die Verbindung (VIII), die durch Anilinabgabe das Triphenylpiperidon (VI) liefern soll.

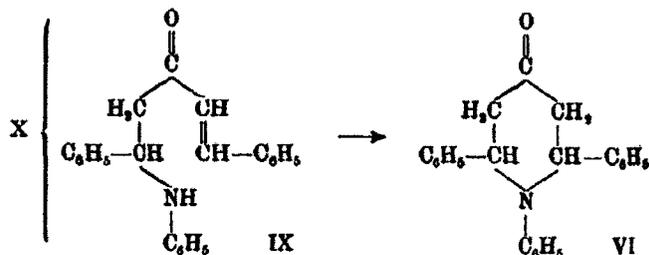
Dieser Mechanismus ist aber nicht richtig; erstens, weil die von uns erhaltene Substanz (I) in reinem Zustande ziemlich beständig ist und keine Neigung zur weiteren Benzalanilinanlagerung zeigt; zweitens, weil nach W. Dilthey und W. Nagel²⁾ im Reaktionsgemisch ein Dibenzalacetonaddukt entsteht, das „jedoch stets nur ein Anilinmolekül enthält“ und „kein zweites Molekül Anilin aufnimmt“: also, es bildet sich keinesfalls eine Verbindung vom Typus (VIII).

Im Gegensatz zu Ch. Mayer glauben W. Dilthey und W. Nagel²⁾, daß die Substanz (IX) eine Zwischenstufe bei der

¹⁾ Ch. Mayer, Bull. Soc. chim. 31, 953, 985 (1904).

²⁾ W. Dilthey u. W. Nagel, dies. Journ. [2] 130, 161, 162 (1931).

Triphenylpiperidonsynthese sei; die Verbindung (VI) soll durch einen Ringschluß aus (IX) nach dem Schema (X) entstehen.



Auch dieser Mechanismus ist wenig wahrscheinlich.

Möglicherweise kann das Triphenylpiperidon (VI) aus dem offenen Körper (IX) durch Ringschluß entstehen, doch scheint dieser nicht so leicht zustande zu kommen, weil noch keiner der Autoren, die die ziemlich beständige Substanz (IX) darstellten¹⁾, ihre Umwandlung in (VI) beobachtete (oder wenigstens noch nichts davon berichtete).

Aus demselben Grunde kann man auch den von Ch. Mayer gegebenen, ganz analogen Mechanismus der Triphenylpiperidonbildung aus Benzalanilin und Benzalacetone²⁾ mit der Zwischenstufe (IX) als wenig wahrscheinlich betrachten.

Es ist anzunehmen, daß die Reaktion, die zu Triphenylpiperidon (VI) führt, viel einfacher ist.

Benzaldehyd, der durch langsame hydrolytische Spaltung des Benzalanilins entsteht, gibt mit Aceton Benzalacetone; dieses lagert das noch ungespaltene Benzalanilin nach dem Schema (XI) an und liefert direkt das Triphenylpiperidon (VI).

Der hier befürwortete Mechanismus der Triphenylpiperidonbildung wird durch Ch. Mayers direkte Triphenylpiperidonsynthese aus Benzalacetone und Benzalanilin bestätigt.³⁾

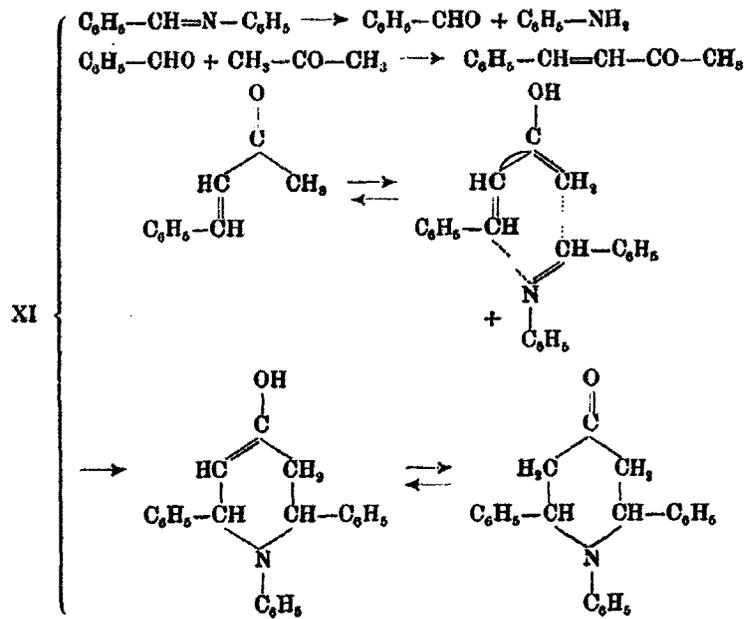
Es sei noch bemerkt, daß bei Triphenylpiperidonbildung aus Benzalanilin und Aceton (oder aus Benzaldehyd, Aceton und Anilin) neben Benzalacetone (Schema XI) auch kleine Mengen

¹⁾ C. Bertini, Gazz. chim. Ital. 29 (2), 24 (1899); E. Fromm u. J. L. Mc Kee, Ber. 41, 3656 (1909); P. Petrenko-Kritschenko u. B. Malachow, Ber. 42, 3694 (1909).

²⁾ Ch. Mayer, Bull. Soc. chim. 31, 986 (1904).

³⁾ Ch. Mayer, Bull. Soc. chim. 31, 987 (1904).

Dibenzalacetone entstehen könnten; dieses kann mit Anilin die Verbindung (IX) bilden, die in der Tat von P. Petrenko-Kritschenko und B. Malachow als Nebenprodukt der Reaktion isoliert worden ist.¹⁾



Zusammenfassend können wir sagen:

Wird die Kondensation von Benzalanilin mit Aceton²⁾ ohne Wasserstoffperoxyd durchgeführt, so erhält man als Hauptprodukt das Triphenylpiperidon (VI), das nach dem Schema (XI) entsteht.

Wird aber dieselbe Kondensation in Gegenwart von Wasserstoffperoxyd durchgeführt, so entsteht als Hauptprodukt die Substanz (I) (Schema IV), weil das acetonische Wasserstoffperoxyd eine schnelle Spaltung des Benzalanilins bewirkt und das gebildete Benzalacetone nur Anilin anlagert, um die Verbindung (I) nach dem Schema (III) zu ergeben.

¹⁾ A. a. O. Vgl. Anm. 1, S. 135.

²⁾ oder von Benzaldehyd, Aceton und Anilin (ohne Wasserstoffperoxyd!) — vgl. W. Dilthey u. W. Nagel, dies. Journ. [2] 130, 161 (1931).

Auch an dieser Stelle sprechen wir Herrn Prof. I. Tănăsescu unseren besten Dank für die freundliche Unterstützung, die er uns bei der Ausführung dieser Arbeit gegeben hat, aus.

Versuchsteil

Kondensation von Benzalanilin mit Aceton in Gegenwart von Wasserstoffperoxyd (Schema IV)

1-Phenyl-1-phenyl-amino-butanon-3, $C_{16}H_{17}ON$ (I)

Eine Lösung von 15 g Benzalanilin, 45 ccm Aceton und 10 ccm Perhydrol erhitzt man bis zum Sieden und läßt sie dann 6 Stunden lang bei Zimmertemperatur stehen. Die anfangs hellgelbe Lösung wird braunrot. Das überschüssige Aceton läßt man schnell verdampfen (auf einem großen Uhrglas; nicht erwärmen), wäscht die zurückgebliebene, krystalline, etwas klebrige gelbe Masse gründlich mit Wasser und krystallisiert sofort aus 150—175 ccm Benzin (100—120°) um. Die so erhaltene Verbindung wird in einer großen Menge kalter, verdünnter (5%), wäßriger Chlorwasserstoffsäure portionsweise gelöst, von den Verunreinigungen abfiltriert, mit konz. NH_4OH ausgefällt (Reiben mit Glasstab!) und aus Benzin oder wasserhaltigem Alkohol noch einmal umkrystallisiert.

Weißer Krystalle; Schmp. 91°; die Substanz ist in Äther, Essigester, Chloroform, Kohlenstofftetrachlorid, Benzol und Toluol sehr leicht, in Alkohol leicht und im Wasser und kaltem Benzin schwer löslich.

0,1157 g Subst.: 0,3409 g CO_2 , 0,0732 g H_2O . — 13,35 mg Subst.: 0,74 ccm N (18°, 737 mm). — 0,2268 g Subst. in 22,95 g Benzol: Gefrier-Depr. 0,212°.

$C_{16}H_{17}ON$	Ber. C 80,28	H 7,16	N 5,87	Mol.-Gew. 239
	Gef. „ 80,36	„ 7,08	„ 6,18	„ 238

Dieselbe Verbindung (I) erhält man, wenn man zu einer Lösung von 9,3 g Anilin in 50 ccm Aceton und 10 ccm Perhydrol — 10,6 g Benzaldehyd hinzugibt. Die Lösung wird bis zum Sieden erwärmt, bei Zimmertemperatur 6 Stunden lang stehen gelassen und nach der eben gegebenen Vorschrift weiter verarbeitet. Die Mischprobe zeigt keine Erniedrigung des Schmelzpunktes.

0,0984 g Subst.: 0,2883 g CO_2 , 0,0659 g H_2O .

$C_{16}H_{17}ON$	Ber. C 80,28	H 7,16	Gef. C 79,90	H 7,49
------------------	--------------	--------	--------------	--------

Kondensation von Benzalaceton mit Anilin (Schema III)**1-Phenyl-1-phenylamino-butanon-3 (I)**

3 g Benzalaceton und 1,9 g Anilin werden in 10 ccm Äthylalkohol (95%) gelöst. Nach einiger Zeit (12—36 Stunden) bildet sich eine große Menge weißer, nadelförmiger Krystalle. Die Zugabe einiger Tropfen konz. Natronlauge scheint die Reaktion zu beschleunigen. Die abfiltrierte, mit wenig Alkohol gewaschene und aus Benzin umkrystallisierte Verbindung schmilzt bei 91° und ist mit der Verbindung (I) identisch (Mischschmelzprobe).

0,1221 g Subst.: 0,8606 g CO₂, 0,0776 g H₂O.

C₁₆H₁₇ON Ber. C 80,28 H 7,16 Gef. C 80,54 H 7,11

Hydrolyse des 1-phenyl-1-phenylamino-butanon-3 (I)

5 g Verbindung (I), 50 ccm Wasser und 5 ccm konz. Salzsäure werden am Rückflußkühler 1 Stunde lang zum Sieden erhitzt. Anfangs löst sich die Substanz (I); nach kurzer Zeit wird die Lösung trübe und scheidet ölige Tropfen aus.

Nach dem Abkühlen wird das Öl mit Äther aufgenommen; nachdem der Äther verdampft ist, wird die zurückgebliebene ölige, nach Cumarin riechende Verbindung im Exsiccator über Schwefelsäure aufbewahrt; erst nach sehr langem Stehen erstarrt sie krystallinisch.

Es ist Benzalaceton. Die Verbindung löst sich in konz. Schwefelsäure mit orangeroter Farbe, die nach dem Verdünnen mit Wasser wieder verschwindet.¹⁾

Werden 0,5 g dieser Verbindung mit 0,5 g Phenylhydrazin verrieben, so entsteht eine gelbe, krystalline Substanz von der Zusammensetzung C₁₆H₁₆N₂ und dem Schmp. 158—159° (aus Alkohol umkrystallisiert). Mischprobe mit Benzalacetonphenylhydrazon²⁾ — keine Depression.

¹⁾ L. Claisen u. A. Claparède, Ber. 14, 2462 (1881); L. Claisen u. A. Ponder, Ann. Chem. 223, 188 (1884); vgl. auch P. Pfeiffer, Ann. Chem. 363, 110 (1901); G. Reddelien, Ber. 45, 2908 (1912).

²⁾ E. Fischer, Ber. 17, 576 (1884); L. Knorr, Ber. 20, 1099 (1887); K. Auwers u. H. Voss, Ber. 42, 4419 (1910); J. Marshall, Journ. chem. Soc. London 127, 2184 (1925); vgl. auch G. Knöpfer, Monatsh. Chem. 31, 108 (1910); E. Fromm u. F. Haas, Ann. Chem. 394, 298 (1912); J. Marshall, Journ. chem. Soc. London 107, 509 (1915).

0,0926 g Subst.: 0,2728 g CO₂, 0,0557 g H₂O. — 4,86 mg Subst.:
0,54 ccm N (20°, 737 mm). — 0,2047 g Subst. in 20,95 g Benzol: Gefrierp.-
Depr.: 0,224°.

C ₁₆ H ₁₆ N ₂	Ber. C 81,29	H 6,88	N 11,89	Mol.-Gew. 236
	Gef. „ 80,84	„ 6,73	„ 12,30	„ 218

0,3 g des Ketons ergeben mit Brom in chloroformischer Lösung eine weiße Substanz, die, aus Alkohol umkrystallisiert, den Schmp. 123° zeigt. Die Mischprobe mit Benzalaceton-dibromid¹⁾ zeigt keine Depression.

Verhalten des 1-Phenyl-1-phenylamino-butanon-3 gegen konz. Schwefelsäure

0,5 g Verbindung (I) werden in 10 ccm kalter, konz. Schwefelsäure gelöst. Nach 1—2 Stunden gießt man diese Lösung in 250 ccm Wasser und zieht sie, nach dem Neutralisieren mit NH₄OH, mit Äther aus. Das nach dem Verdampfen des Äthers zurückbleibende Öl ergibt mit Phenylhydrazin das bei 158° schmelzende Hydrason. Die Mischprobe mit Benzalacetonhydrazon zeigt keine Depression.

Es findet also keine Kondensation zum Chinolinderivat statt.²⁾

Verhalten des 1-Phenyl-1-phenylamino-butanons-3 (I) gegen Phenylhydrazin

Man löst 0,5 g Verbindung (I) in 20 ccm Eisessig und 5 ccm Wasser, fügt 1 g Phenylhydrazin hinzu und erhitzt bis zum Sieden. Der anfangs gebildete Niederschlag geht mit grüner Färbung in Lösung. Nach dem Abkühlen gießt man die Lösung in 200 ccm kaltes Wasser. Die ausgeschiedene, gelbe Verbindung wird aus Alkohol umkrystallisiert. Schmp. 114°, Bruttoformel: C₁₆H₁₆N₂.

0,1035 g Subst.: 0,3078 g CO₂, 0,0688 g H₂O.

C ₁₆ H ₁₆ N ₂	Ber. C 81,29	H 6,88	Gef. C 81,11	H 6,89
--	--------------	--------	--------------	--------

Eine verdünnte salzsaure Lösung liefert mit Nitritlösung eine tiefrot-violette Färbung (Pyrazolinreaktion!).³⁾

¹⁾ L. Claisen u. Claparède, Ber. 14, 2462 (1881); L. Claisen u. A. Ponder, Ann. Chem. 223, 140 (1884); C. Weygand, Ber. 58, 1478 (1925).

²⁾ Vgl. auch Ch. Mayer, Bull. Soc. chim. 33, 160 (1905).

³⁾ L. Knorr u. A. Blank, Ber. 18, 317 (1885); L. Knorr, Ber. 20, 1100 (1887); L. Knorr u. P. Duden, Ber. 26, 113 (Ann.) (1893).

Die Mischprobe mit 3-Methyl-1,5-diphenyl-pyrazolin¹⁾ zeigt keine Depression.

Die Bildung des 3-Methyl-1,5-diphenyl-pyrazolins erklärt sich in folgender Weise: Heiße Essigsäure bewirkt eine Spaltung der Verbindung (I) in Anilin und Benzalaceton; letzteres ergibt mit Phenylhydrazin das entsprechende Phenylhydrazon und wandelt sich in der heißen Essigsäure in 3-Methyl-1,5-diphenyl-pyrazolin um.¹⁾

**Verhalten des 1-Phenyl-1-phenylamino-butanons-3 (I)
gegen Brom**

1 g Verbindung (I) löst man in 5 ccm Chloroform auf und gibt unter Kühlung 3 ccm Brom (Überschuß) hinzu. Man läßt das Chloroform im Vakuum verdampfen und zieht die feste, zurückgebliebene Masse mit Benzin (70—100°) gründlich aus. Während der Reaktion entweichen große Mengen Bromwasserstoffsäure.

Aus Benzin erhält man nach dem Verdampfen halogenhaltige, stickstofffreie Krystalle, die aus Benzin umkrystallisiert bei 115° schmelzen; es scheint ein Tetrabromderivat zu sein.

Der in Benzin unlösliche Anteil wird aus Alkohol umkrystallisiert und ergibt weiße Nadeln, die bei 120—121° schmelzen. Mischprobe mit Tribromanilin²⁾ zeigt keine Depression. Die Lösung der Verbindung in konz. Schwefelsäure gibt mit einem Tropfen verdünnter Salpetersäure eine violette, mit einem Tropfen Nitritlösung zunächst eine rote, dann violette Färbung (Bambergersche Farbreaktion).³⁾

¹⁾ Vgl. K. Auwers u. H. Voss, Ber. 42, 4419 (1910); K. Auwers u. H. Mauss, Ber. 59, 619 (1926); vgl. auch J. Marshall, Journ. chem. Soc. London 107, 509 (1915).

²⁾ Vgl. z. B. Körner, Jahresber. Chem. S. 342 (1875); R. Fittig u. E. Büchner, Ann. Chem. 188, 26 (1877); W. Fuchs, Monatsh. Chem. 36, 132 (1915).

³⁾ E. Bamberger, Ber. 35, 3710 (1902).

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Breslau

Über das 4,4'-Dipyridyl-amin und seine Derivate

Von Ernst Koenigs und Gerhard Jung

(Eingegangen am 20. März 1933)

Der eine von uns hatte gemeinsam mit Herrn H. Greiner bei Fortsetzung ihrer Untersuchungen¹⁾ über das γ -Amino-pyridin auf diese Base Phosphortrichlorid in Gegenwart von Pyridin bei höherer Temperatur einwirken lassen und dabei einen schön krystallisierten Stoff erhalten, der nach den Analyseergebnissen aus 2 Mol. Amino-pyridin unter Austritt von Ammoniak, oder aus je einem Molekül γ -Amino-pyridin und Pyridin unter Abspaltung eines Moleküls Wasserstoff entstanden sein mußte.

Im folgenden berichten wir über eine nähere Untersuchung dieses Stoffes, die Aufklärung seiner Konstitution und einige seiner Derivate.

Es lag am nächsten, den neuen Körper als 4,4'-Dipyridyl-amin (I) anzusehen, doch war diese Formel bereits früher einer Substanz zugesprochen worden, die der eine von uns gemeinsam mit H. Friedrich und H. Jurany²⁾ dargestellt hatte und die einen Schmelzpunkt von etwa 130° besaß, der allerdings sehr unscharf war, während der neue Stoff bei 274° schmilzt. Bei allen anderen in Betracht kommenden Formeln mußte der Stoff eine freie Amino- bzw. Pyridonimgruppe enthalten. Aber keine Reaktion deutete auf einen solchen Rest hin. Wir fanden weiter, daß sich das bei der Reaktion anwesende Pyridin nur mittelbar an dem Aufbau des neuen Stoffes beteiligt, denn es ließ sich durch α -Picolin oder Chinolin ersetzen, und dabei wurde das gleiche Reaktionsprodukt erhalten. Da dies alles auf das 4,4'-Dipyridylamin hinwies, haben wir die Versuche

¹⁾ E. Koenigs u. H. Greiner, Ber. 64, 1049 (1931).

²⁾ E. Koenigs, H. Friedrich u. H. Jurany, Ber. 58, 2571 (1925).

von Jurany wiederholt, indem wir 4-Chlor-dipicolinsäure auf 4-Amino-dipicolinsäure einwirken ließen und die entstandene Tetracarbonsäure trocken destillierten. Das Rohprodukt hatte die früher angegebenen Eigenschaften, bestand aber zum größten Teil aus γ -Amino-pyridin, wie wir durch Destillation im Hochvakuum feststellten. Aus einem von Jurany stammenden Präparat konnten wir durch fraktionierte Sublimation im Hochvakuum neben γ -Amino-pyridin den neuen Stoff vom Schmelzpunkt 274° erhalten. In der Annahme, daß unsere Tetracarbonsäure noch 4-Amino-dipicolinsäure enthalten habe, haben wir ebenfalls nach der Vorschrift von Jurany 4-Amino-pyridin mit 4-Chlor-dipicolinsäure in Reaktion gebracht. Die so gewonnene Dicarbonsäure hält z. T. überschüssiges 4-Amino-pyridin als Salz hartnäckig fest. Die Säure war nur durch Umkrystallisieren aus Salzsäure frei von Amino-pyridin und analysenrein zu bekommen. Sie bildet dann farblose Nadelchen, die nach vorheriger Braunfärbung gegen 305° (u. Zers.) schmelzen.

Bei der trocknen Destillation erhielten wir wieder ein Produkt mit den von Jurany angegebenen Eigenschaften, das zur Hauptsache aus dem neuen Stoff vom Schmp. 274° bestand, daneben aber reichlich 4-Amino-pyridin enthielt. Man muß also annehmen, daß die Dipyridyl-amin-carbonsäure sich bei der trocknen Destillation weitergehend unter Bildung von 4-Amino-pyridin zersetzt. Die in der oben erwähnten Veröffentlichung angegebenen Eigenschaften des Dipyridylamins sind also unrichtig und der neue Stoff ist das reine Produkt.

Als wir seine Darstellungsweise genauer durcharbeiteten, fanden wir noch ein zweites Reaktionsprodukt, das sich dank seiner Unlöslichkeit in kochendem Wasser von dem Dipyridylamin trennen ließ. Wir konnten feststellen, daß das Tri-(γ -pyridyl-amid) der phosphorigen Säure $P=(NH.C_5H_4N)_3$ vorlag, dessen Entstehen ja zu erwarten gewesen war.

Die Einwirkung von Phosphortrichlorid auf γ -Amino-pyridin verläuft also ganz ähnlich derjenigen dieses Chlorids auf Anilin, die Lemoult¹⁾ untersucht hat. Er erhielt Diphenyl-amin und Phosphorsäuretrianilid.

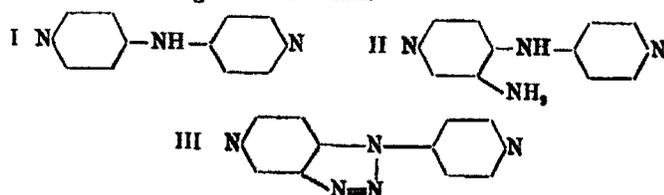
¹⁾ P. Lemoult, Compt. rend. 188, 1224 (1904).

Wir haben natürlich versucht, ob sich die neue Reaktion abändern und erweitern läßt.

γ -Amino-pyridin reagierte nicht mit Phosphortrichlorid allein bei den gleichen Bedingungen, ebensowenig mit Phosphoroxchlorid, auch nicht in Gegenwart von Pyridin. α -Amino-pyridin gab keine analoge Reaktion wie das γ -Derivat bei dem Behandeln mit Phosphortrichlorid und Pyridin.

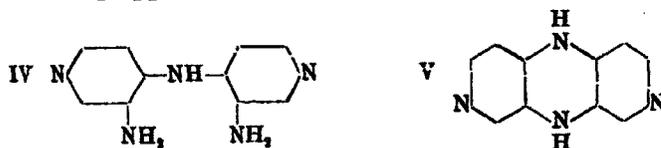
Das Dipyridyl-amin, das jetzt leicht zugänglich ist, haben wir näher untersucht. Es ist sehr resistent gegen alle Reagenzien. Benzoylchlorid wirkte nach Schotten-Baumann nicht ein, gleichfalls nicht salpetrige Säure. Auch bei mehrstündigem Kochen mit einer alkoholischen Lösung von Jodäthyl blieb der Stoff unverändert. Nur an der β -Stellung der Pyridinkerne ließen sich Substitutionen vornehmen. Am leichtesten geht die Bromierung; sie läßt sich in siedendem Eisessig bewerkstelligen, doch verhindert der entstehende Bromwasserstoff die Einwirkung, da sich die Base als schwerlösliches Hydrobromid abscheidet, das nur schwer in Reaktion tritt. Wir haben deshalb Natriumacetat zugesetzt und so die Reaktion glatt zu Ende führen können. Es bildet sich stets ein Tetrabromderivat, bei nicht genügender Menge Brom bleibt ein Teil der Base unverändert.

Mit Salpetersäure reagiert das Dipyridylamin gleichfalls schwer. Siedende rote, rauchende Salpetersäure läßt es unverändert. Durch Anwendung von Nitriergemischen verschiedener Konzentration konnten wir ein Mono- und ein Dinitroderivat herstellen. Das erstere erhielten wir am bequemsten durch Eintragen des salpetersauren Dipyridylamins in warme konz. Schwefelsäure. Um 2 Nitrogruppen einzuführen, mußten wir bei 100° mit einem Gemisch von 3 Teilen rauchender Salpetersäure und 8 Teilen rauchender Schwefelsäure nitrieren. Die Reaktion ist äußerst heftig und führt leicht zu einer stürmischen Zersetzung der Substanz.



Durch den Eintritt der Nitrogruppen wird die Basizität des Dipyridil-amins erheblich herabgesetzt. Während das Mono-nitroderivat sich noch in verdünnter Essigsäure leidlich löst, ist der Dinitrokörper darin unlöslich; doch gibt er mit Mineralsäuren noch beständige Salze. Andererseits haben beide schwach sauren Charakter. Das Mono-nitro-dipyridylamin löst sich in heißer verdünnter Natronlauge tiefrot, scheidet sich aber nach dem Erkalten unverändert wieder aus; dagegen liefert der Dinitrokörper ein wohlcharakterisiertes, rotes Natriumsalz. Vollständig verschwinden die basischen Eigenschaften durch Bromieren der Nitroderivate. Es treten in den Mono-nitrokörper 3, in das Dinitroderivat 2 Atome Brom ein. Da, wie gleich gezeigt werden wird, die Nitrogruppen in der β -, bzw. β, β' -Stellung stehen, besetzen die Bromatome anscheinend alle freien β -Stellungen. Man darf demnach das oben erwähnte Tetrabromderivat als 3,5,3',5'-Tetrabrom-dipyridylamin bezeichnen.

Die Konstitution der Nitrokörper ließ sich nach ihrer Reduktion zu den entsprechenden Aminen festlegen. Diese geht mit Hilfe von Natriumsulfid recht glatt. Die so gewonnenen Amine sind wohlcharakterisierte, starke Basen. Das Monamin (II) lieferte bei dem Behandeln mit salpetriger Säure ein Triazolderivat (III), mithin mußte der Aminorest in o-Stellung zu der Iminogruppe stehen. Auch das Diamin (IV) gab ein Triazol, wodurch aber nur die β -Stellung einer Aminogruppe nachgewiesen ist. Eine weitere Umsetzung gestattete uns die Stellung beider Aminoreste festzulegen. Wird das salzsaure Diamin längere Zeit im Einschmelzrohr auf 215° erhitzt, so wird unter Abspaltung von Chlorammonium ein neuer Ring gebildet. Dies ist nur bei zweifacher o-Stellung der Aminogruppen zu dem Iminorest möglich (IV).



Der so entstandene Körper ist ein Analogon des Dihydrophenazins, das Di-3,4-pyrido-dihydropyrazin (V). Dies ließ sich dehydrieren und in das entsprechende Pyrazin überführen.

Während der Dihydrokörper eine ausgesprochene zweisäurige Base ist, besitzt das Pyrazin nur noch schwach basischen Charakter. Beständige krystallisierte Salze von Mineralsäuren konnten wir nicht gewinnen. In überschüssiger, verdünnter Salzsäure löst es sich zwar mit roter Farbe, fällt aber bei dem Abstumpfen der Säure bereits vor Erreichen des Neutralpunktes wieder aus. In der berechneten Menge verdünnter Mineralsäure löst es sich nur zum kleinen Teil auf. Es steht also in seiner Basizität dem Phenazin näher als dem Mono-amino-phenazin.

Beschreibung der Versuche

4,4'-Dipyridyl-amin

Zu 31 g 4-Amino-pyridin wurden zunächst 29 ccm Phosphor-trichlorid und nach etwa 2 Minuten 60 ccm Pyridin auf einmal zugegeben, wobei sich das Gemenge bis zum Sieden erhitzte. Nun wurde das Gemisch am Rückflußkühler 5 Stunden im Ölbad auf 140° erhitzt, und darauf die flüchtigen Bestandteile unter Steigerung der Temperatur des Ölbad auf 180° abdestilliert. Es hinterblieb ein kompakter, gelber Kuchen; er wurde zunächst mit etwa 15 ccm Alkohol, dann mit 250 ccm Wasser und 80 ccm konz. Salzsäure übergossen und so lange — etwa 1 Stunde — auf dem Wasserbad erhitzt, bis das meiste in Lösung gegangen und der Rückstand zu einem feinen, gelben Pulver zerfallen war. Dieses wurde abgesaugt und mit wenig verdünnter Salzsäure gewaschen. Es ist amorph, enthält ziemlich viel Phosphor und wurde nicht näher untersucht. Aus dem Filtrat wurde durch überschüssige Natronlauge ein voluminöser, weißer Niederschlag gefällt. Das gleichzeitig in Freiheit gesetzte Pyridin wurde mit Wasserdampf verjagt und der filtrierte Niederschlag aus 4,5 Liter Wasser umkrystallisiert. Hierbei blieb ein kleiner Teil, das weiter unten beschriebene Tri-(4-pyridyl-amid) der phosphorigen Säure, ungelöst zurück. Aus der filtrierten Lösung krystallisierte das 4,4'-Dipyridyl-amin bei dem Erkalten in Nadeln vom Schmp. 273—275°. Die Ausbeute betrug 20,5 g oder 72% d. Th. Wurde an Stelle von Pyridin bei der Reaktion Chinolin oder α -Picolin verwandt, so wurde ebenfalls Dipyridyl-amin erhalten, aber in schlechterer Ausbeute.

Das Dipyridyl-amin löst sich in etwa 200 Teilen heißen Wassers, in kaltem ist es fast unlöslich. Es ist ziemlich leicht löslich in heißem Alkohol, wenig löslich in Aceton und Dioxan, unlöslich in Äther, Chloroform, Benzol und Ligroin. Leicht löst es sich in Säuren, auch in Essigsäure; es bildet zäurige Salze.

0,1557 g Subst.: 0,3991 g CO₂, 0,0752 g H₂O. — 0,1113 g Subst.: 23,7 ccm N (18°, 752 mm).

C ₁₀ H ₈ N ₂	Ber. C 70,13	H 5,30	N 24,56
	Gef. „ 69,91	„ 5,40	„ 24,30

Das salzsaure Dipyridyl-amin kann aus der heißen, alkoholischen Lösung durch Einleiten von Salzsäure oder durch Eindampfen der Base mit verdünnter Salzsäure, Auflösen des Rückstandes in Wasser und Fällen mit Alkohol gewonnen werden. Es bildet farblose Nadeln, die bei dem Erhitzen bis 300° nicht schmelzen.

0,1087 g Subst.: 15,3 ccm N (18°, 761 mm).

C ₁₀ H ₈ N ₂ .2HCl	Ber. N 17,22	Gef. N 16,81
---	--------------	--------------

Das Pikrat krystallisierte aus Alkohol in derben, gelben Prismen, die bei 235° u. Zers. schmolzen.

Das Nitrat krystallisiert in langen farblosen Nadeln vom Schmp. 226° u. Zers., ist ziemlich leicht löslich in heißem Wasser, schwer in kaltem, fast unlöslich in verdünnter Salpetersäure.

In Form des Nitrates läßt sich das Dipyridyl-amin weit bequemer, als oben beschrieben, isolieren; dies empfiehlt sich besonders, falls man das Amin auf Nitroderivate weiter verarbeiten will. Zu diesem Zweck wurde das Rohprodukt, welches nach dem Verjagen des Pyridins durch Destillation mit Wasserdampf zurückblieb, in 250 ccm Wasser und 130 ccm 2 n-Salpetersäure gelöst, die heiße Lösung filtriert und mit 10 ccm konz. Salpetersäure versetzt. Das nach dem Erkalten abgeschiedene Nitrat wurde durch Umkrystallisieren aus 300 ccm Wasser gereinigt. Die Ausbeute betrug bei Anwendung von 31 g 4-Amino-pyridin 34 g.

Tri-(4-pyridyl-amid) der phosphorigen Säure,
P(NH.C₄H₄N)₃

Bei der oben beschriebenen Isolierung des Dipyridyl-amins war erwähnt worden, daß bei dem Umkrystallisieren desselben aus

heißem Wasser das Triamid ungelöst zurückblieb. Es wurde durch Auskochen mit Wasser von den letzten Spuren des Dipyridylamins befreit, in verdünnter Salzsäure gelöst und nach dem Filtrieren der stark verdünnten Lösung durch allmähliche Zugabe von Ammoniak gefällt. So wurden derbe, farblose Krystalle vom Schmp. 305—308° gewonnen. Die Ausbeute betrug bei dem Verarbeiten von 31 g Amino-pyridin 7 g.

Das Triamid ist in Wasser und den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln unlöslich; es löst sich leicht in verdünnten Säuren und wird aus dieser Lösung durch Alkalien gefällt.

0,1097 g Subst.: 26,8 ccm N (22°, 758 mm).

$C_{15}H_{15}N_3P$ Ber. N 27,10 Gef. N 27,32

3,5,3',5'-Tetrabrom-4,4'-dipyridyl-amin

1,7 g Dipyridyl-amin und 4 g wasserfreies Natriumacetat wurden unter Erwärmen in 22 ccm Eisessig gelöst und hierauf bei etwa 80° eine Lösung von 6,4 g Brom in 10 ccm Eisessig zugegeben. Das Gemisch wurde etwa 20 Minuten über freier Flamme gekocht, wobei die Farbe sich aufhellte und Natriumbromid abgeschieden wurde. Nun wurde die Flüssigkeit noch $\frac{1}{2}$ Stunde auf dem Wasserbade erwärmt und nach dem Erkalten allmählich unter Reiben mit einem Glasstabe mit 200 ccm Wasser versetzt. Es fiel ein hellgelber Niederschlag aus, der nach 3stündigem Stehen abgesaugt und zur völligen Entfernung des Natriumbromids mit 50 ccm Wasser ausgekocht wurde. Die Ausbeute betrug 3,8 g oder fast 80% d. Th.

Zur Reinigung wurde der Stoff wiederholt in möglichst wenig heißem Alkohol gelöst und mit heißem Wasser bis zur beginnenden Trübung versetzt; nach dem Erkalten schieden sich kleine, derbe, gelbe Krystalle ab, die bei 222° schmolzen. Das Tetrabromderivat ist ziemlich löslich in Alkohol, wenig in Aceton; in den sonstigen üblichen organischen Lösungsmitteln und in Wasser ist es so gut wie unlöslich. Es ist kaum basisch und löst sich nicht in verdünnten Säuren, ein wenig in konz. Salzsäure.

0,1577 g Subst.: 0,1406 g CO_2 , 0,0154 g H_2O , 0,1080 g Br. —
4,670 mg Subst.: 0,366 ccm korr. (22°, 751 mm).

$C_{10}H_2N_2Br_4$	Ber. C 24,65	H 1,04	N 8,63	Br 65,67
	Gef. „ 24,32	„ 1,09	„ 8,93	„ 65,32

10*

3-Nitro-4,4'-dipyridyl-amin

15 g salpetersaures Dipyridil-amin wurden portionsweise vorsichtig etwa innerhalb 20 Minuten in 42 ccm konz. Schwefelsäure, die auf 110—120° erhitzt war, eingetragen, wobei das Gemisch bei jedesmaliger Zugabe aufschäumte. Es wurde nun noch etwa 10 Minuten auf 110° gehalten, bis die Gasentwicklung fast völlig aufhörte. Nach dem Erkalten wurde die Lösung auf 200 g Eis gegossen und unter Köhlen bis zur beginnenden Rotfärbung mit konz. Ammoniak versetzt. Es schied sich ein gelber Niederschlag ab, der abgesaugt, mit Wasser gewaschen und aus Wasser umkrystallisiert wurde. So wurden gelbe Nadeln erhalten, die lufttrocken bei 96° schmelzen. Trocknet man sie zunächst mehrere Stunden bei 70° und dann bei 100°, verlieren sie 1 Mol. Krystallwasser und schmelzen nun bei 122—123°. Die Ausbeute betrug 9,8 g oder 90% d. Th.

Das 3-Nitro-4,4'-dipyridyl-amin ist leicht löslich in Alkohol, heißem Wasser und heißem Benzol, wenig löslich in Ligroin. In verdünnten Säuren, auch in Essigsäure löst es sich leicht; in heißer verdünnter Natronlauge löst es sich unter Rotfärbung, scheidet sich aber nach dem Erkalten unverändert wieder aus.

0,4280 g lufttrockner Subst. verloren bei 4stündigem Erhitzen im Vakuum auf 80° 0,0323 g H₂O.

C₁₀H₈O₂N₄·H₂O Ber. H₂O 7,70 Gef. H₂O 7,55

Die so getrocknete Substanz wurde analysiert.

0,0334 g Subst.: 0,0679 g CO₂, 0,0105 g H₂O. — 0,0368 g Subst.: 22,5 ccm N (23°, 754 mm).

C₁₀H₈O₂N₄ Ber. C 55,53 H 3,78 N 25,93
Gef. „ 55,44 „ 3,52 „ 25,89

Das Nitrat ist in kalter, verdünnter Salpetersäure nur wenig löslich und krystallisiert in farblosen, kleinen Prismen, die bei 210° u. Zers. schmelzen.

3-Nitro-5,3',5'-tribrom-4,4'-dipyridyl-amin

4,3 g 3-Nitro-dipyridyl-amin wurden gemeinsam mit 6 g wasserfreiem Natriumacetat in 22 ccm Eisessig gelöst und bei 80—100° vorsichtig mit einer Lösung von 9,6 g Brom in 20 ccm Eisessig versetzt. Die Masse wurde zunächst 10 Min.

gekocht, dann noch $\frac{1}{2}$ Stunde auf dem Wasserbade erwärmt, und nach dem Erkalten 300 ccm Wasser zugegeben. Es fiel ein brauner Stoff aus, der durch gründliches Waschen mit Wasser von dem anhaftenden Natriumbromid befreit wurde. Zur Reinigung wurde ein Teil zunächst zweimal in Natronlauge gelöst und durch Zusatz von Essigsäure wieder ausgefällt, dann in heißem Alkohol gelöst und durch vorsichtigen Zusatz von heißem Wasser abgeschieden. Die Ausbeute an Rohprodukt betrug 8,5 g oder 94% d. Th.

Das Tribrom-derivat bildet ein hellbraunes, krystallinisches Pulver, das bei 181° schmilzt. Es ist schwer löslich in Alkohol, und in den üblichen organischen Lösungsmitteln und Wasser so gut wie unlöslich. Es ist kaum basisch und löst sich nur schwer in konz. Salzsäure. Dagegen löst es sich leicht mit tief braunroter Farbe in Alkalien.

3,857 mg Subst.: 0,414 ccm N kor. (18° , 755 mm).

$C_{10}H_8O_2N_4Br_3$ Ber. N 12,38 Gef. N 12,48

3,3'-Dinitro-4,4'-dipyridyl-amin

In ein auf 100° erwärmtes Gemisch von 70 g rauchender Schwefelsäure (60% Anhydrid) und 15 ccm rauchender Salpetersäure ($D = 1,52$) wurden 15 g reines Dipyridyl-amin-nitrat unter Rühren in kleinen Portionen innerhalb 15 Minuten eingetragen. Diese Operation war etwas heikel, doch ließ sie sich unter Beachtung der folgenden Vorsichtsmaßregeln mit Sicherheit durchführen.

Nach jedesmaligem Zugabe von salpetersaurem Dipyridyl-amin tritt ein Aufschäumen ein, das nachgelassen haben muß, bevor weitere Substanz eingetragen wird. Langsames Arbeiten verschlechtert die Ausbeute; trägt man dagegen zu schnell ein, so bleibt ein großer Teil des Dipyridyl-amins unangegriffen, was meist gegen Ende der Operation zu einer stürmischen Reaktion und Zerstörung der gesamten organischen Substanz unter reichlicher Bildung von Stickoxyden führt. Man darf die Temperatur nicht über 105° steigen lassen. Von dem Verlauf der Nitrierung kann man sich leicht überzeugen, indem man einen Tropfen des Reaktionsgemisches in 1 ccm Wasser gibt; auf vorsichtigen Zusatz von Alkali müssen sich

aus dieser Probe zunächst gelbe Krystalle abscheiden, die von überschüssiger Lauge unter Rotfärbung völlig gelöst werden. Ist dies der Fall, so ist alles eingetragene Dipyridyl-amin nitriert, und man kann mit dem weiteren Zugeben fortfahren.

Durch diese Reaktion ließ sich auch die Beendigung der Nitrierung feststellen. Sobald dies geschehen, wurde die Lösung schnell abgekühlt und auf 300 g Eis gegossen. Ohne den hierbei ausfallenden Niederschlag zu beachten, wurde sofort unter Köhlen konz. Ammoniak bis zum Auftreten einer Rotfärbung und dann Essigsäure bis zum Verschwinden derselben zugegeben. Der gelbe Niederschlag wurde abgesaugt, mit Wasser und kaltem Alkohol gewaschen und aus 1,4 Liter Alkohol umkrystallisiert. So wurden gelbe, glänzende, rautenförmige Blättchen vom Schmp. 195—196° erhalten. Ausbeute 11 g oder 84% d. Th.

Das 3,3'-Dinitro-dipyridyl-amin ist löslich in Chloroform und Eisessig, ferner in heißem Alkohol, Aceton und Essigester. In Äther, Ligroin und Wasser ist es unlöslich. Es löst sich ferner in verdünnten Mineralsäuren, nicht in Essigsäure, dagegen in verdünnten Laugen unter Rotfärbung.

0,1515 g Subst.: 0,2553 g CO₂, 0,0358 g H₂O.

C ₁₀ H ₇ O ₄ N ₅	Ber. C 45,96	H 2,70
	Gef. „ 45,96	„ 2,64

Das Nitrat ist in kalter, verdünnter Salpetersäure unlöslich; es krystallisiert in hellgelben, derben Krystallen vom Schmp. 187—188° u. Zers.

Das Pikrat wurde aus alkoholischer Lösung als gelbe, derbe, längliche Platten gewonnen, die bei 202° schmolzen.

Zur Darstellung des Natriumsalzes wurde 1 g der Base in 20 ccm n-Natronlauge gelöst und aus der roten Lösung das Salz durch Zugabe von 20—30 ccm 50prozent. Natronlauge gefällt. Es wurde abgesaugt, mit Alkohol und Äther gewaschen und zur Reinigung in 130 ccm Aceton heiß gelöst und mit dem gleichen Volumen Äther versetzt. Im Verlauf von 2 Tagen hatten sich derbe, rote Krystalle abgeschieden. Ausbeute 0,6 g.

0,1493 g Subst.: 0,0384 g Na₂SO₄.

C ₁₀ H ₆ O ₄ N ₅ Na	Ber. Na 8,12	Gef. Na 8,33
---	--------------	--------------

3,3'-Dinitro-5,5'-dibrom-4,4'-dipyridyl-amin

5,2 g Dinitro-dipyridyl-amin wurden in 22 ccm Eisessig nach Zugabe von 4 g wasserfreiem Natriumacetat mittelst einer Lösung von 6,4 g Brom in 8 ccm Eisessig in der bei dem Mono-nitro-körper beschriebenen Weise bromiert und das Reaktionsprodukt analog isoliert und gereinigt. So wurde ein braunes Krystallpulver vom Schmp. 222—223° gewonnen, das in seinen Eigenschaften, Löslichkeiten usw. dem Mono-nitro-tribrom-derivat vollkommen gleicht.

0,1516 g Subst.: 0,1586 g CO₂, 0,0158 g H₂O, 0,0577 g Br.

C ₁₀ H ₆ O ₄ N ₂ Br ₂	Ber. C 28,65	H 1,20	Br 38,16
Gef. „	28,53	„ 1,17	„ 38,06

3-Amino-4,4'-dipyridyl-amin

In eine auf 70° erwärmte Lösung von 13,5 g krystallisiertem Natriumsulfid in 50 ccm Wasser wurden 5 g 3-Nitro-dipyridyl-amin eingetragen und das Gemisch 2 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt, bis die zunächst rote Farbe desselben rein gelb geworden war. Bereits während des Erhitzens begann die Abscheidung des Reaktionsproduktes, die nach Beendigung der Reaktion durch Abkühlen vervollständigt wurde. Die Ausbeute betrug 3,4 g oder 88% d. Th. Das gelbe Rohprodukt wurde aus Wasser unter Zugabe von Tierkohle umkrystallisiert und so in langen, farblosen Nadeln vom Schmp. 239° erhalten.

Das 3-Amino-4,4'-dipyridylamin löst sich leicht in Alkohol, Aceton, heißem Benzol und heißem Wasser, schwer in Essigester, Chloroform und Ligroin; in Äther ist es unlöslich.

0,1576 g Subst.: 0,3721 g CO₂, 0,0742 g H₂O. — 0,1049 g Subst.: 28,2 ccm N (24°, 753 mm).

C ₁₀ H ₁₀ N ₄	Ber. C 64,48	H 5,42	N 30,11
Gef. „	64,39	„ 5,27	„ 29,78

Das Amin ist eine starke Base; es löst sich leicht in verdünnten Säuren und wird durch Alkali aus dieser Lösung wieder gefällt.

Das Nitrat ist in überschüssiger Salpetersäure schwer löslich und scheidet sich daraus als schwach gelblich gefärbte Spieße vom Schmp. 195° u. Zers. ab.

Das Pikrat wurde aus der alkoholischen Lösung in Form von kleinen, glänzenden, hellgelben Spießen gewonnen, die bei 224° schmolzen.

Als o-Diamin ist das Amino-dipyridyl-amin leicht oxydabel. Auf Zusatz von Goldchlorwasserstoffsäure zu seiner salzsauren Lösung wurde kein Chloraurat erhalten, sondern es schied sich metallisches Gold ab.

Bei einem Versuch das Amin zu diazotieren entstand das 4'-Pyridyl-3,4-pyrido-triazol.

Zu diesem Behufe wurde 1 g 3-Amino-dipyridyl-amin in 10 ccm 3 n-Schwefelsäure gelöst und bei 0° mit einer wäßrigen Lösung von 0,4 g Natriumnitrat diazotiert. Da das Reaktionsprodukt keine Eigenschaften einer Diazoniumverbindung zeigte, nicht kuppelte usw., wurde die Flüssigkeit allmählich auf dem Wasserbade erwärmt und schließlich 5 Minuten gekocht. Eine Gasentwicklung war nicht zu bemerken. Nach dem Erkalten wurde alkalisch gemacht, worauf feine Nadeln ausfielen. Die Ausbeute an Rohprodukt betrug 0,85 g oder 82% d. Th.

Das Triazol wurde aus heißem Wasser umkrystallisiert; so bekamen wir feine, farblose Nadeln vom Schmp. 183°. Sie sind mäßig löslich in Wasser, Alkohol und Ligroin, unlöslich in Äther, Essigester, Aceton und Chloroform.

0,0859 g Subst.: 0,0799 g CO₂, 0,0104 g H₂O. — 2,895 mg Subst.: 0,900 ccm N (korr.) (23°, 751 mm).

C ₁₀ H ₇ N ₅	Ber. C 60,88	H 3,58	N 35,54
	Gef. „ 60,70	„ 3,24	„ 35,28

Das Pyridyl-pyrido-triazol löst sich leicht in verdünnten Säuren und wird durch Alkali wieder ausgefällt.

Das Chloraurat bildet hell orangefarbene, derbe Krystalle vom Schmp. 249°.

5,117 mg Subst.: 2,300 mg Au.

C ₁₀ H ₇ N ₅ .2HAuCl ₄	Ber. Au 44,96	Gef. Au 44,95
--	---------------	---------------

Das Pikrat wurde aus der alkoholischen Lösung in Form kleiner gelber Krystalle gewonnen, die bei 197—198° schmolzen.

3,3'-Diamino-4,4'-dipyridyl-amin

26 g 3,3'-Dinitro-4,4'-dipyridyl-amin wurden in Portionen von etwa je 5 g in die auf 70° erwärmte Lösung von 90 g

krystallisiertem Natriumsulfid in 500 ccm Wasser eingetragen; nach jedesmaligem Zugeben färbte sich die Flüssigkeit rot und erwärmte sich bis zum Sieden, während die Farbe bald nach braun umschlug. Nachdem alles eingetragen war, was etwa 5 Minuten erforderte, wurde $1\frac{1}{2}$ Stunden gekocht und dabei nach $\frac{1}{2}$ Stunde nochmals 10 g Natriumsulfid zugegeben. Zum Schluß war die Lösung rein braun, nicht mehr rotstichig. Nach dem Erkalten schied sich das Diamin in schmutzig grauen Nadeln ab; diese wurden aus 400 ccm Wasser unter Zugabe von etwas Tierkohle umkrystallisiert und so meist in Form feiner Nadeln gewonnen; mitunter schieden sich aus der noch warmen Lösung derbe, gelbe Krystalle ab, die eine andere Modifikation des Diamins darstellen. Ausbeute 17,3 g oder 85% d. Th.; Schmp. 244—245° nach vorheriger Braunfärbung. Eine geringe Menge konnte noch aus den Mutterlaugen durch Einengen gewonnen werden.

Das 3,3'-Diamino-4,4'-dipyridyl-amin ist ziemlich leicht löslich in heißem Alkohol, schwerer in heißem Wasser; in den neutralen, üblichen organischen Lösungsmitteln ist es unlöslich.

0,1403 g Subst.: 0,3075 g CO₂, 0,0702 g H₂O. — 0,0895 g Subst.: 27,6 ccm N (23°, 754 mm).

C ₁₀ H ₁₁ N ₆	Ber. C 59,67	H 5,51	N 34,83
	Gef. „ 59,78	„ 5,60	„ 34,95

Das Diamin ist leicht löslich in Säuren und wird aus dieser Lösung durch Alkalien wieder gefällt; es ist eine zweisäurige Base.

Das salzsaure Salz wurde durch Zugeben von alkoholischer Salzsäure zu der heißen, alkoholischen Lösung der Base in Form farbloser Nadeln gewonnen; es ist sehr leicht löslich in Wasser.

0,1149 g Subst.: 25,5 ccm N (22°, 763 mm).

C ₁₀ H ₁₁ N ₆ ·2HCl	Ber. N 25,56	Gef. N 25,15
--	--------------	--------------

Das Nitrat ist in kaltem Wasser bei Anwesenheit von wenig überschüssiger Salpetersäure schwer löslich und krystallisiert in gelblichen Spießen, die beim Erhitzen bei etwa 300° unter Braunfärbung sich allmählich zersetzen, ohne einen scharfen Schmelzpunkt zu zeigen. Das Pikrat krystallisiert

aus Alkohol in langen, feinen, gelben Nadeln, die nach vorherigem Sintern bei 238° u. Zers. schmolzen.

3'-Amino-4'-pyridyl-3,4-pyrido-triazol

1 g 3,3'-Diamino-4,4'-dipyridyl-amin wurde in der bei dem Monamin angegebenen Weise diazotiert. So wurden 0,7 g farbloser Nadeln erhalten, die nach dem Umkrystallisieren aus Wasser bei 244° schmolzen.

Das Triazol löst sich leicht in Aceton, heißem Wasser und heißem Alkohol, weniger in Chloroform. In verdünnten Säuren ist es leicht löslich und wird aus dieser Lösung durch Alkalien wieder gefällt.

0,0339 g Subst.: 0,0700 g CO₂, 0,0108 g H₂O. — 2,911 mg Subst.: 0,995 ccm N (korr.) (22°, 758 mm).

C ₁₀ H ₈ N ₆	Ber. C 56,58	H 3,80	N 39,63
	Gef. „ 56,32	„ 3,57	„ 39,29

Das Pikrat krystallisierte aus Alkohol in gestreckten, annähernd rechtwinkligen Blättchen vom Schmp. 192°.

Da dies Triazol-derivat eine freie Aminogruppe besitzt und diese in der β-Stellung eines Pyridinkerns steht, dürfte man erwarten, daß die Verbindung sich diazotieren ließ. Ein Versuch mit einer kleinen Probe ergab eine Diazolösung, die mit alkalischer Resorcinlösung eine tiefrote Färbung gab.

Di-3,4-pyrido-dihydro-pyrazin

14,7 g salzsaures 3,3'-Diamino-4,4'-dipyridyl-amin wurden im Einschmelzrohr 12 Stunden auf 215° erhitzt. Der Rohrinhalt war ein wenig zusammengesintert; er wurde in 80 ccm 2 n-Salzsäure und ziemlich viel heißem Wasser gelöst und die nach dem Kochen mit Tierkohle noch schwach rotgefärbte Lösung heiß mit verdünntem Ammoniak gefällt. Es schieden sich grüne bis gelbgrüne Nadelchen ab, die nach dem Erkalten der Lösung abgesaugt wurden. Ausbeute 9,6 g oder 97% d. Th. Da der Stoff nach den Analysenergebnissen noch nicht rein war und, da er in allen organischen Lösungsmitteln, außer Eisessig, unlöslich ist, wurde er in das Oxalat verwandelt, indem zu seiner wäßrigen, salzsauren Lösung wäßrige Oxalsäurelösung zugefügt wurde. Das abgeschiedene Oxalat wurde aus

Wasser umkrystallisiert und so in Nadeln gewonnen, die bei dem Erhitzen bis auf 310° sich nicht verändern. Aus der heißen wäßrigen Lösung des Salzes wurde die Base vorsichtig mit Ammoniak gefällt, sofort heiß abfiltriert, gründlich mit heißem Wasser gewaschen und bei 110° getrocknet. Es wurden so feine, schwach gelbliche Nadeln erhalten, die bis 310° nicht schmelzen. Das Dihydro-pyrazin löst sich in Säuren; in Wasser und den neutralen organischen Lösungsmitteln ist es unlöslich.

0,0319 g Subst.: 0,0760 g CO₂, 0,0124 g H₂O. — 4,124 mg Subst.: 1,085 ccm N korr. (17°, 744 mm).

C ₁₀ H ₈ N ₄	Ber. C 65,18	H 4,38	N 30,44
	Gef. „ 64,98	„ 4,35	„ 30,24

Das Dipyrido-dihydropyrazin bildet beständige zweisäurige Salze:

Das Hydrochlorid ist in heißem Wasser leicht löslich und wird durch überschüssige Salzsäure ausgefällt. Es krystallisiert in rötlich gelben Nadeln, die beim Erhitzen bis 310° sich nicht verändern.

2,381 mg Subst.: 0,447 ccm N korr. (20°, 755 mm).

C ₁₀ H ₈ N ₄ .2HCl	Ber. N 21,8	Gef. N 22,1
---	-------------	-------------

Das Nitrat läßt sich durch verdünnte Salpetersäure aus der wäßrigen Lösung des Hydrochlorids in Form seidig glänzender, hellgelber Nadeln fällen, die sich nur in viel heißem Wasser lösen; beim Erhitzen bis 310° zeigen sie keinen Schmelzpunkt.

Das Pikrat wurde ebenfalls aus der wäßrigen, salzsauren Lösung der Base durch Zugeben von wäßriger Pikrinsäurelösung gewonnen; es bildet intensiv gelbe Nadeln, die sich bei schnellem Erhitzen nach vorherigem Dunkelfärben bei 300° bis 301° zersetzen.

Di-3,4-pyrido-pyrazin

Zu einer Lösung von 5,5 g Dipyrido-dihydro-pyrazin in 42 ccm 2 n-Salzsäure und 300 ccm Wasser, wurden bei 80° 38 ccm 3,4 procent. Wasserstoffsperoxyd auf einmal zugegeben. Sobald die Lösung begann sich dunkel zu färben, wurden 60 ccm 2 n-Ammoniak zugefügt und nun $\frac{3}{4}$ Stunden gekocht. Auf Zusatz von Ammoniak schieden sich grüne Nadeln ab,

die abgesaugt und mit Wasser und Alkohol gewaschen wurden. Die Ausbeute betrug 5,1 g oder 94% d. Th.

Zur Reinigung wurde der Stoff zunächst aus 600 Teilen Alkohol und dann aus 700 Teilen Ligroin umkrystallisiert. So wurden rein goldgelbe, flache, lanzettförmige Spieße erhalten, die unscharf zwischen 290 und 300° schmolzen.

Das Di-3,4-pyrido-pyrazin löst sich schwer in heißem Alkohol und heißem Ligroin, besser in heißem Eisessig. In allen anderen gebräuchlichen Lösungsmitteln ist es unlöslich.

0,0368 g Subst.: 0,0892 g CO₂, 0,0110 g H₂O. — 3,184 mg Subst.: 0,849 ccm N korr. (17°, 746 mm).

C ₁₀ H ₆ N ₄	Ber. C 65,90	H 3,32	N 30,77
	Gef. „ 66,11	„ 3,84	„ 30,73

Das Pyrazin ist eine sehr schwache Base und bildet keine beständigen Salze. In überschüssigen, nicht zu verdünnten Mineralsäuren löst es sich mit roter Farbe.

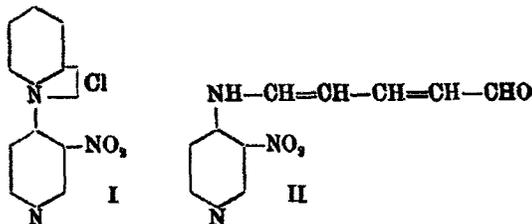
Mittteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Breslau

Über 3-Nitro-pyridyl-pyridiniumchlorid

Von Ernst Koenigs und Gerhard Jung

(Eingegangen am 20. März 1933)

Als wir das in der vorhergehenden Veröffentlichung beschriebene 3-Nitro-4,4'-Dipyridyl-amin erhalten hatten, haben wir sofort für die Nitrogruppe die β -Stellung angenommen und waren bestrebt, dieselbe durch eine eindeutige Synthese zu beweisen. Bevor uns später die Bildung des Triazols aus dem Amin diesen Nachweis erbracht hatte, hatten wir versucht das Nitro-dipyridyl-amin auf anderem Wege aufzubauen und zu diesem Zweck 4-Amino-pyridin und salzsaures 3-Nitro-4-chlorpyridin in Pyridinlösung aufeinander einwirken lassen. In einer sehr glatt verlaufenden Reaktion entstand ein schön kristallisierter Stoff, der aber mit dem Nitro-dipyridyl-amin gar keine Ähnlichkeit besaß, vielmehr in allen Reaktionen sich als ein Derivat des von H. Greiner und dem einen von uns aufgefundenen Pyridyl-pyridinium-chlorids¹⁾ erwies. Es zeigte sich dann, daß das γ -Amino-pyridin unter den gewählten Versuchsbedingungen gar nicht in Reaktion tritt und der neue Stoff sich aus Chlor-nitro-pyridin und Pyridin bildet. Danach muß er das 3-Nitro-4-pyridyl-pyridinium-chlorid (I) sein.



Im Gegensatz zu dem Pyridyl-pyridinium-dichlorid ist er das Salz einer einsäurigen Base. Die Basizität derselben ist

¹⁾ E. Koenigs u. H. Greiner, Ber. 64, 1049 (1931).

durch den Eintritt der Nitrogruppe merklich herabgesetzt. Die Reaktionsfähigkeit ist aber erhöht und sein Studium ergab interessante Vergleiche mit dem Pyridyl-pyridinium-chlorid.

Die Bindung zwischen den beiden Pyridinkernen ist im Vergleich zu diesem merklich schwächer. So wird im Gegensatz zu Pyridyl-pyridinium-chlorid das Nitroderivat durch kochende, verdünnte Salzsäure glatt in Pyridin und Oxy-nitro-pyridin gespalten. Durch kochendes Wasser erfolgt dieselbe Spaltung viel schneller als bei dem Pyridyl-pyridinium-chlorid. Auch die Einwirkung von Anilin unter Bildung von Glutacon-dianil geht bereits unter milderer Bedingungen vor sich.

Endlich ist es uns bei dem neuen Stoff gelungen, das Einwirkungsprodukt von kaltem Alkali krystallisiert zu fassen. Dieser rotgefärbte Stoff entspricht vollkommen dem von Zincke untersuchten Spaltprodukt¹⁾ des Dinitro-phenyl-pyridinium-chlorids. Was Zincke über die Möglichkeit zweier isomerer Formeln sagt, zwischen denen er keine bestimmte Entscheidung treffen kann, gilt für unser Produkt auch, doch neigen wir dazu, den Stoff als Aldehyd (II) aufzufassen, da er in recht glatter Weise ein Phenylhydrazon gibt. Demnach möchten wir ihn mit Vorbehalt als 5-[3-Nitro-4-pyridyl-amino]-penta-dienal bezeichnen.

Beschreibung der Versuche

3-Nitro-4-pyridyl-pyridinium-chlorid

10 g salzsaures 3-Nitro-4-chlor-pyridin²⁾ wurden bei Zimmertemperatur in 40 ccm Pyridin gegeben und durch Umschütteln fast völlig in Lösung gebracht. Nun wurde das Gemisch auf dem Wasserbade unter Umrühren auf 40–50° erwärmt, bis es zu einem hellgelben Krystallbrei erstarrte. Dieser wurde nach 3 stündigem Stehen abgesaugt, zunächst mit wenig Alkohol, dann gründlich mit Aceton gewaschen und schließlich aus Alkohol umkrystallisiert. So wurden 8 g eines fast reinen Produktes gewonnen, das zur völligen Reinigung noch einige Male aus Alkohol umkrystallisiert werden mußte.

¹⁾ Th. Zincke, Ann. Chem. 333, 302 (1904).

²⁾ E. Koenigs u. K. Freter, Ber. 57, 1189 (1924); E. Koenigs u. A. Fulde, Ber. 60, 2107 (1927).

Das 3-Nitro-4-pyridyl-pyridinium-chlorid ist leicht löslich in Wasser, heißem Alkohol, weniger in Aceton, unlöslich in Äther. Es bildet farblose, derbe Krystalle vom Schmp. 175°.

0,1504 g Subst.: 0,2798 g CO₂, 0,0539 g H₂O, 0,0219 g Cl. — 4,442 mg Subst.: 0,686 ccm N (korr.) (18°, 750 mm).

C ₁₀ H ₈ O ₂ N ₂ Cl	Ber. C 50,51	H 3,39	N 17,69	Cl 14,92
	Gef. „ 50,72	„ 4,01	„ 17,81	„ 14,56

Die Analyse ist ungenau, weil auch bei vorsichtigem Erhitzen die Substanz, bevor der Schmelzpunkt erreicht ist, auf einmal reichlich Pyridin abscheidet, das dann mit heller Flamme fast explosionsartig verbrennt.

Das Goldchlorid-doppelsalz krystallisierte aus sehr verdünnter Salzsäure in derben, gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 171—172°.

Bei dem Kochen mit Wasser wurde das 3-Nitro-pyridyl-pyridinium-chlorid nach kurzer Zeit gespalten. Es zerfiel in Pyridin und γ -Oxy- β -nitro-pyridin, das mit dem durch Nitrieren von γ -Oxy-pyridin gewonnenen Präparat¹⁾ identifiziert werden konnte.

Zur Aufspaltung des Nitropyridyl-pyridinium-chlorids durch Anilin wurden 0,2 g des Chlorids mit 1 ccm Anilin vorsichtig auf dem Wasserbade erwärmt. Das Gemisch erstarrte alsbald zu einem Krystallkuchen, der mit 4 ccm Alkohol durchgerührt und durch Erhitzen auf dem Wasserbade in Lösung gebracht wurde. Nach dem Erkalten wurden 15 ccm 2 n-Salzsäure zugegeben, worauf sich das Hydrochlorid des Glutacondianils reichlich in roten Nadeln abschied.

Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol erwies es sich mit dem aus Pyridyl-pyridinium-chlorid gewonnenen Produkt identisch.

5-[3-Nitro-4-pyridyl-amino]-penta-dienal

1 g Nitro-pyridyl-pyridinium-chlorid wurde in 25 ccm kaltem Wasser gelöst und sofort mit 5 ccm 2 n-Ammoniak versetzt. Es fielen feine, hellrote Nadeln aus, die nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 161° schmolzen. Ausbeute 0,9 g.

¹⁾ E. Koenigs u. K. Freter, Ber. 57, 1187 (1924).

0,0407 g Subst.: 0,0813 g CO₂, 0,0154 g H₂O. — 3,470 mg Subst.:
0,582 ccm (korr.) N (18°, 750 mm).

C ₁₀ H ₆ O ₂ N ₂	Ber. C 54,77	H 4,14	N 19,18
	Gef. „ 54,48	„ 4,23	„ 19,36

In verdünntem Alkali löste sich die Base teilweise mit roter Farbe auf und ließ sich durch Essigsäure wieder fallen.

In verdünnten Mineralsäuren löst sich der Stoff auf, ohne daß Rückbildung des Pyridinringes unter Wasseraustritt stattfand. Mit Salzsäure bildet sich ein schwer lösliches Hydrochlorid, das sich in roten, glänzenden, derben Kryställchen vom Schmp. 171° abschied. Durch längeres Kochen mit Wasser wird dies salzsaure Salz weiter zersetzt. Dabei bildet sich aber kein γ -Oxy- β -nitro-pyridin, sondern anscheinend Amino-nitro-pyridin.

Zur Darstellung des Phenylhydrazons des neuen Aldehyds wurde das aus 0,25 g Nitro-pyridyl-pyridinium-chlorid durch Fällen mit Ammoniak gewonnene Rohprodukt nach dem Trocknen auf Ton in möglichst wenig Alkohol heiß gelöst und nach Zugabe von 0,4 g Phenylhydrazin 15 Minuten zum gelinden Sieden erhitzt. Die zunächst orangefarbene Lösung färbte sich bald dunkelrot und schied zum Schluß dunkle Nadeln ab. Nach 4 stündigem Stehen in der Kälte wurde das Phenylhydrazon abgesaugt und aus dem Filtrat der Rest durch Zugeben von 2 n-Essigsäure gefällt. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol wurden kleine, glänzende, blauschwarze Nadeln vom Schmp. 147° gewonnen.

3,663 mg Subst.: 0,726 ccm N (korr.) (18°, 756).

C ₁₆ H ₁₆ O ₂ N ₂	Ber. N 22,66	Gef. N 23,06
---	--------------	--------------

Mitteilung aus dem Institut für Organisch-Chemische Technologie
der Deutschen Technischen Hochschule in Prag
(Vorstand: Prof. Dr. K. Brass)

Konstitution und Reaktionsfähigkeit

VII. Mitteilung:

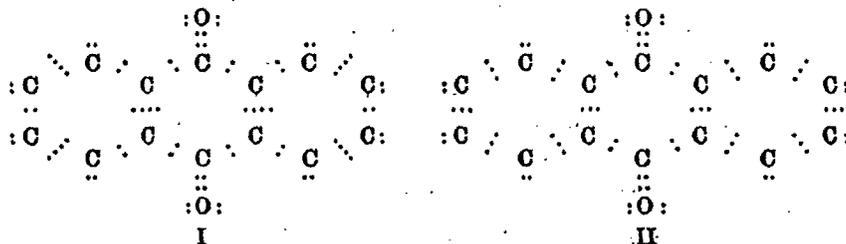
Versuch zur Theorie der Substitution im Anthrachinon

Von Karl Lauer

(Eingegangen am 31. März 1933)

Die eigenartigen Erscheinungen, die bei der Substitution in der Anthrachinonreihe auftreten, waren Ausgangspunkt dieser Untersuchungen. Diese Erscheinungen lassen sich aus der klassischen Anthrachinonformel in der Kekulé'schen Schreibweise nicht ohne weiteres verstehen. Nach ihr ist der Mittelkern p-chinoid, während die beiden anellierten Benzolkerne aromatische Kerne darstellen. Diese Formulierung entspricht nicht den Tatsachen der Anthrachinonchemie. R. Willstätter¹⁾ kommt auf Grund seiner Untersuchungen zum Schluß, daß die Carbonylgruppen des Anthrachinons ketonartigen Charakter aufweisen.

Versucht man eine Anthrachinonformel mit Hilfe der Elektronenformulierung aufzustellen, dann ergeben sich zwei Möglichkeiten, die in I und II dargestellt sind.



¹⁾ Ber. 40, 1406 (1909).

Formel I ist identisch mit der Kekulé'schen Anthrachinonformel. Sie zeigt einen chinoiden Mittelkern, an dem beiderseitig Ringsysteme ungesättigter Natur haften. Formel II läßt die beiden anellierten Benzolkerne als echte aromatische Kerne mit Dreier-Elektronen-Bindungen erkennen, während der Mittelkern sich in zwei Carbonylgruppen auflöst, die mit je zwei einfachen Bindungen den Zusammenhalt der beiden Benzolkerne bewirken. Auch diese Formulierung läßt sich ohne weiteres aus der klassischen Anthrachinonformel ableiten.

Die Eigenschaften des Anthrachinons und seiner einfachen Abkömmlinge lassen sich aus der Formel II angenähert richtig erkennen. Bei der rein formalen Konstruktion von Formeln mit Hilfe der Elektronenschreibweise und der Oktetttheorie ist vollkommene Übereinstimmung von Formelbild und Eigenschaften auch nicht zu erwarten. Immerhin gibt diese Behandlung ein Mittel an die Hand, den tatsächlichen Verhältnissen näherzukommen. Aus den Eigenschaften des Anthrachinons bei Substitutions- und Austauschreaktionen muß der Schluß gezogen werden, daß das Anthrachinon einen aromatischen Körper darstellt.

Merkwürdig und unverständlich aber bleiben immer noch die eigenartigen Substitutionsregelmäßigkeiten der Anthrachinonchemie. D. Vorländer¹⁾ gibt mit seiner Theorie der elektrischen Gegensätze eine Möglichkeit, die Reaktionsfähigkeit einzelner Stellungen in aromatischen, substituierten Körpern voranzubestimmen. Die Behandlung positiv-o-disubstituierter Verbindungen selbst gibt er nicht an. Im Anthrachinon liegen nach Formel II aber Benzolkerne mit Carbonylgruppen in o-Stellung vor. Zu diesen sind die α -Stellungen des Anthrachinons o-ständig, die β -Stellungen m-ständig. Gleichzeitig aber sind sie auch m-ständig bzw. p-ständig zur zweiten Carbonylgruppe. Eine Bezeichnung der einzelnen Stellungen nach der Vorländer'schen Schreibweise ist also nicht ohne weiteres möglich, da sich die Wirkungen der beiden Carbonylgruppen gegenseitig aufheben.

A. Lapworth²⁾, E. Kermack und R. Robinson³⁾ haben

¹⁾ Ber. 37, 1646 (1904); 52, 268 (1919); 53, 1898 (1925).

²⁾ Journ. chem. Soc., London 121, 416 (1922).

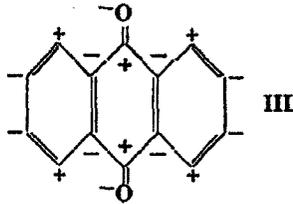
³⁾ Journ. chem. Soc., London 121, 427 (1922).

die Theorie der induzierten, alternierenden Polarität entwickelt, die im wesentlichen zu den gleichen Ergebnissen führt, wie die Gedanken Vorländers. Auch mit Hilfe dieser Theorie ist eine Entwicklung der Anthrachinonformel nicht ohne weiteres möglich. Kermack und Robinson lehnen eine Diskussion der chinoiden Gruppierung sogar ausdrücklich ab.¹⁾

Auf Grund der bisherigen Untersuchungen wurden folgende Feststellungen gemacht:

1. Das Anthrachinon ist ein aromatischer Körper.
2. Die α -Stellungen des Anthrachinons unterscheiden sich in ihrer Gesamtheit grundsätzlich von den β -Stellungen.
3. Substitutions- und Austauschreaktionen verlaufen im allgemeinen mit den Geschwindigkeiten und Regelmäßigkeiten wie in anderen aromatischen Verbindungen.
4. Ein Unterschied zwischen dem Anthrachinon und anderen aromatischen Verbindungen scheint in der Erscheinung zu bestehen, daß die Sulfurierung in anderen Stellungen erfolgt wie die Nitrierung. Ähnliche Erscheinungen treten auch in der Naphthalinreihe auf.

Auf Grund dieser Feststellungen wird nun die durch III dargestellte Anthrachinonformel von mir zur Diskussion gestellt. Zur Bezeichnung der einzelnen Stellungen mit + und - ist zu bemerken, daß diese Zeichen in Anlehnung an die Vorländersche Schreibweise gewählt wurden, daß die Stellungen mit negativem Vorzeichen die bei normalen Substitutionsreaktionen aktivierten Stellungen bezeichnen sollen und im übrigen keine entscheidende Aussage über den wahren polaren Charakter der einzelnen Stellungen gemacht werden soll.²⁾



Die Richtigkeit dieser Formel ist nun zu beweisen. Die Sulfurierung aromatischer Körper erfolgt praktisch ausschließ-

¹⁾ A. a. O.

²⁾ Zu dieser Frage vergl.: E. Hückel, Ztschr. Physik 72, 810 (1931).

lich an negativ polaren Kohlenstoffen. Auch bei der Sulfurierung des Anthrachinons trifft diese Regel zu, da Sulfogruppen ausschließlich in β -Stellungen eintreten.¹⁾

In auffallendem Gegensatz hierzu stehen die Ergebnisse der Nitrierung des Anthrachinons. Diese erfolgt fast nur in α -Stellungen. In aromatischen Verbindungen nimmt man im allgemeinen für die Sulfurierung die gleichen Regelmäßigkeiten an wie für die Nitrierung. Bereits J. Obermiller hat jedoch erkannt, daß die Nitrierung häufig abnormal verläuft und als Erklärung hierfür eine Selbstdirektion der Nitrogruppe angenommen.²⁾ Die Nitrogruppe tritt demnach in o -Stellung zu einem bereits vorhandenen Substituenten. In einer folgenden Mitteilung wird gezeigt werden, daß diese abnormale Erscheinung bei der Nitrierung mit dem besonderen Charakter der Salpetersäure zusammenhängt. Hier soll nur vorweggenommen werden, daß der Eintritt der Nitrogruppen in die α -Stellungen des Anthrachinons als eine Bestätigung der Annahme gelten kann, daß die α -Stellungen positiv polar sind.

Hierfür spricht weiter das Ergebnis der Sulfurierung des Anthrachinons in Gegenwart von Quecksilber, wobei ausschließlich α -Sulfosäuren entstehen.³⁾ Bereits O. Dimroth⁴⁾ hat die allgemeine Feststellung gemacht, daß das Quecksilber beim Eintritt in aromatische Moleküle in o,p -Stellung zu bereits vorhandenen Substituenten tritt. In einer folgenden Mitteilung wird gezeigt werden, daß das Quecksilber nicht nur bei der Sulfurierung des Anthrachinons und der Benzol-sulfosäure⁵⁾ eine dirigierende Wirkung zeigt, sondern daß diese eine allgemeine Wirkung darstellt, die bei der Sulfurierung aromatischer Verbindungen zu beobachten ist, wobei der Eintritt der Sulfogruppe stets an positivpolaren Kohlenstoffen erfolgt.

Die Bromierung des Anthrachinons erfolgt in β -Stellung, analog der Bromierung aromatischer Verbindungen am negativ polaren Kohlenstoff.⁶⁾

¹⁾ Dies. Journ. [2] 135, 164 (1932).

²⁾ Dies. Journ. [2] 89, 70 (1914); Z. anorg. Chem. 27, 37 (1914).

³⁾ Dies. Journ. [2] 135, 173 (1932).

⁴⁾ Ber. 35, 2032 (1902).

⁵⁾ R. Behrend u. M. Mertelsmann, Ann. Chem. 378, 351 (1911).

⁶⁾ C. Graebe u. C. Liebermann, Ann. Spl. 7, 288 (1870).

Hier muß kurz auf eine Bezeichnungsweise eingegangen werden, die von R. Robinson stammt und die im weiteren Verlauf der Kürze wegen angewendet werden soll. Unter anionider Stellung sind diejenigen Stellungen des Moleküls verstanden, die die Tendenz aufweisen, Elektronen abzugeben und mit kationoiden Reagenzien zu reagieren. Diese sind Halogen, NO_2 , SO_3H und andere „saure“ Substituenten. In dieser Arbeit erhalten anionide Stellungen negatives Vorzeichen.¹⁾ Kationoide Stellungen mit positivem Vorzeichen sind Stellungen, an denen die Tendenz zur Aufnahme von Elektronen besteht und damit zur Reaktion mit anionoiden Resten wie OH und NH_2 .

Die Oxydation aromatischer Verbindungen erfolgt, wenn der bereits vorhandene Substituent ein kationoider ist, fast ausschließlich in α -Stellung zu diesem. So gibt das Nitrobenzol mit Alkalien leicht α -Nitrophenol. Dies bedeutet, daß die kationoide α -Stellung besonders aktiviert ist, so daß die Hydroxylgruppe mit ihrem negativen Sauerstoff an den Kohlenstoff tritt. Dieselbe Erscheinung finden wir in der Anthrachinonreihe. Oxydation erfolgt in erster Reihe in den α -Stellungen, also in α -Stellung zu den kationoiden Carbonylgruppen.²⁾ Auf die Oxydation wird im weiteren Verlauf noch zurückgekommen werden.

Im allgemeinen verlaufen Austauschreaktionen in der aromatischen Reihe so, daß der Austausch an dem Kohlenstoff mit der stärksten kationoiden Polarität am leichtesten erfolgt. Die leichte Austauschbarkeit der Substituenten in den α -Stellungen des Anthrachinons ist bekannt.³⁾

Durch eine Reihe von Messungen der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten einfacher Austauschreaktionen in der Anthrachinonreihe konnte die grundsätzliche Gleichartigkeit und Gleichwertigkeit der α -Stellungen einerseits, der β -Stellungen andererseits bewiesen werden. Aus den Temperaturkoeffizienten der

¹⁾ Inst. int. Chim. Solvay, Conseil Chim. 4, 428 (1931); Chem. Zentralbl. 1933, I, 207.

²⁾ J. Houben, Das Anthracen und die Anthrachinone, Leipzig 1929, S. 318 ff.

³⁾ J. Houben, Das Anthracen und die Anthrachinone, Leipzig 1929, S. 277.

Geschwindigkeitskonstanten wurden die Aktivierungswärmen und Aktionskonstanten für die einzelnen Stellungen des Moleküls bestimmt, wobei sich genügende Übereinstimmung der berechneten Aktionskonstanten für die α -Stellungen einerseits und die β -Stellungen andererseits ergab. Tab. 1 gibt die Zusammenstellung.¹⁾

Nach dem Gesagten entspricht die aufgestellte Formel III den Tatsachen weitgehend. Aus ihr sind nun einige Folgerungen zu ziehen.

1. Zwei gleiche, o-ständige Substituenten heben sich in ihrer polarisierenden Wirkung gegenseitig nicht auf, sondern wirken wie ein neuer Substituent gleichen Charakters. Quantitativ ist die gemeinsame Wirkung der beiden Substituenten schwächer als die jedes einzelnen von ihnen allein. Dies wirkt sich in geschwächter Reaktionsfähigkeit des Moleküls aus.

2. Auf Grund dieser Erscheinung kann von einer alternierenden Induktionswirkung von Substituenten nicht gesprochen werden, da dann gegenseitige Aufhebung der Wirkungen zu erwarten wäre. Hier hilft die Auffassung E. Hückels, der die verhältnismäßige Auswirkung der Induktion angenähert berechnet hat und für die einzelnen Stellungen des Moleküls zu verschiedenen Werten gelangt.²⁾

3. Die Hückelsche Anschauung läßt auch verstehen, weshalb in den β -Stellungen zwei negativ polare, quantitativ gleichwertige Kohlenstoffatome nebeneinander bestehen können. Quantitativ wird sich ein derartiges Nebeneinander infolge gegenseitiger Schwächung des polaren Charakters durch verringerte Reaktionsfähigkeit beider Stellungen aussprechen. Qualitativ und quantitativ aber sind sie einander gleich.

Dieses Nebeneinanderstehen zweier gleichartiger und gleich starker Polaritäten in o-Stellung beweist, daß eine alternierende Wirkung nicht existiert, außer man will damit lediglich ausdrücken, daß sich negative und positive Polarität abwechselnd fortpflanzt, ohne die quantitative Seite des Problems zu beachten und ohne Berücksichtigung solcher Stellen des Moleküls, an denen zwei Kohlenstoffe gleicher Polarität zusammenstoßen.

¹⁾ Dies. Journ. [2] 135, 192, 204; 136, 5 (1932).

²⁾ Ztschr. Physik 72, 310 (1931).

Die genannten o-ständigen Substituenten heben sich also in ihrer Wirkung gegenseitig nicht auf, sondern wirken vielmehr im gleichen Sinne gemeinsam von beiden Haftstellen aus. Ebenso stellt sich an den Stellen, an denen zwei gleichpolare und gleichwertige Kohlenstoffe aneinanderstoßen, wie in den β -Stellungen des Anthrachinons, ein Gleichgewicht ein. Dieses Gleichgewicht hat an beiden Kohlenstoffen den gleichen Sinn wie in den Einzelstellungen und ist quantitativ schwächer in seiner Wirkung als die Wirkung des gleichen, alleinstehenden Kohlenstoffs.

In einer folgenden Arbeit wird gezeigt werden, daß diese Erscheinung allgemeiner Natur und nicht auf das Anthrachinon beschränkt ist.

Die Wirkung eines Substituenten im Anthrachinonmolekül auf die andere Molekülhälfte

Tritt ein Substituent in das Anthrachinonmolekül ein, dann entstehen je nach dem polaren Charakter des Substituenten neue polare Verhältnisse in den einzelnen Stellungen des Moleküls.

Ist der Substituent ein anionider Rest wie Halogen, Hydroxyl oder die Aminogruppe, dann aktiviert er die Stellungen des anellierten Benzolkernes, in welchem er sitzt, Weitersubstitution erfolgt ausschließlich im selben Kern, die Stellungen in diesem zeigen erhöhte Reaktionsfähigkeit. Dieselbe Beobachtung ist beim Benzol gemacht worden.¹⁾ In der anionoid substituierten Anthrachinonhälfte liegt ein trisubstituiertes Benzol vor, in dem die Weitersubstitution durch die Direktionskraft und -Richtung des anionoiden Substituenten bestimmt wird. So geben die α -Halogen-anthrachinone bei der Nitrierung 1,4- und 1,2-Halogen-nitro-anthrachinone²⁾, bei der Halogenierung 1,4-Dihalogen-anthrachinone.³⁾ Die Bromierung und Nitrierung des α -Oxy-anthrachinons und α -Amino-anthrachinons führt zu 1,2- und 1,4-Derivaten.⁴⁾ In allen Fällen ist hier

¹⁾ Vgl. hierzu z. B.: A. F. Holleman, Die direkte Einführung von Substituenten in den Benzolkern, Leipzig 1910, S. 469.

²⁾ D.R.P. 187782, Frdl. 6, 1804; D.R.P. 249721, Frdl. 11, 550.

³⁾ A. Eckert, dies. Journ. [2] 102, 361 (1921).

⁴⁾ D.R.P. 163042, Frdl. 8, 268; D.R.P. 181403, Frdl. 6, 329; D.R.P. 202770, Frdl. 9, 684; dies. Journ. 136, 1 (1933).

die o,p-dirigierende Wirkung der anionoiden Substituenten klar zu erkennen, die ursprüngliche Wirkung der Carbonylgruppen unterdrückt.

Dennoch handelt es sich um ein Wirkungsgleichgewicht der drei Substituenten, wie an den folgenden Beispielen gezeigt werden konnte. Bei der Nitrierung und Bromierung der beiden Monoamino-anthrachinone erhält man ein Gemisch der beiden möglichen Isomeren. Durch Abschwächen des anionoiden Charakters des Amin-Stickstoffs bei Ersatz des Amin-Wasserstoffs durch einen Acylrest verschiebt sich die Direktionswirkung der Aminogruppe. Diese Verschiebung geht parallel mit der Stärke der zur Acylierung verwendeten Säuren. Die Formeln IV, V und VI geben die Ursache dieser Verschiebungen wieder. In der vorhergehenden V. Mitteilung wurden die experimentellen Ergebnisse dieser Untersuchung mitgeteilt.¹⁾ Es konnte gezeigt werden, daß analoge Erscheinungen auch bei der Nitrierung des Anilins bzw. seiner N-Substitutionsprodukte zu beobachten sind.

Im Anilin dirigiert die Aminogruppe nach o, p, wobei die p-Direktion überwiegt. Die von A. F. Holleman systematisch untersuchte Erscheinung, daß bei der Nitrierung des Anilins in starker Salpetersäure oder Schwefelsäure stets beträchtliche Mengen m-Nitranilin entstehen, hat bereits dieser Forscher dahin gedeutet, daß das Anilinsulfat zum Unterschied von der freien Aminogruppe nach meta dirigiert.²⁾ In Analogie zu den Beobachtungen von D. Vorländer bei der Bromierung von Salzen der Amine³⁾ besteht kein Zweifel, daß die Veränderung der Ladung bzw. des polaren Charakters des Amin-Stickstoffs von negativ zu positiv durch die Anlagerung der Säure die Ursache der m-dirigierenden Wirkung ist.

Am Stickstoff substituierte Aniline geben immer nur Spuren von m-Derivaten, die Hauptprodukte der Reaktion sind o, p-Derivate. Die Angaben von J. Tingle und F. Blanck⁴⁾, daß sie bei der Nitrierung von Formanilid und Acetanilid in konz. Schwefelsäure große Mengen m-Nitranilin erhalten, beruhen auf

¹⁾ Dies. Journ. 136, 1 (1933).

²⁾ Ber. 44, 704 (1911).

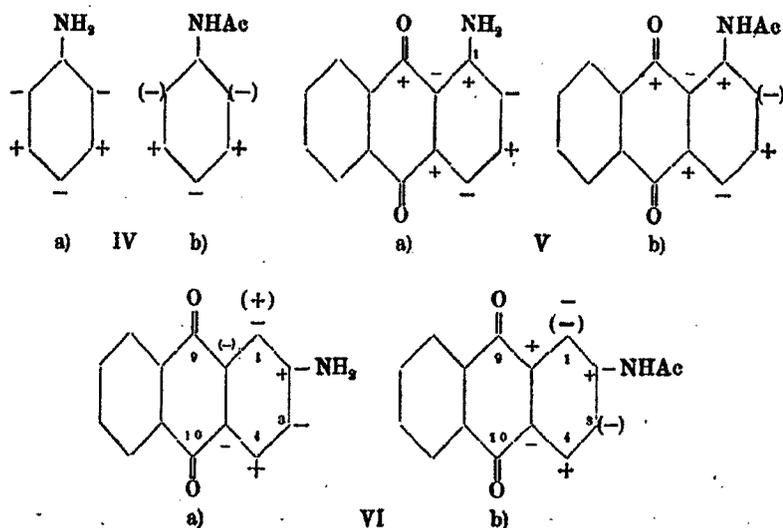
³⁾ Ber. 52, 283 (1919).

⁴⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 30, 1587 (1908).

einem Irrtum. Sie stehen im Gegensatz zu den Ergebnissen der Arbeiten von A. F. Holleman und bei neuerlicher Überprüfung wurde festgestellt, daß m-Substitution nicht erfolgt. Doch muß man beim Auflösen der Anilide darauf achten, daß sie nicht verseift werden.

Es wurde nun das Ergebnis der Nitrierung einer Reihe von Stickstoff-Substitutionsprodukten des Anilins festgestellt, über das Tab. 2 berichtet. Durch die Acylierung wird die Direktionswirkung verschoben, indem die Menge des p-Isomeren auf Kosten des o-Derivates zunimmt. Diese Verschiebung geht parallel mit der Dissoziationskonstante der zur Acylierung verwendeten Säure (Formel IVa und IVb).

Zum Verständnis der Formeln sei bemerkt, daß die in Klammer gesetzten Vorzeichen abgeschwächte Polarität bezeichnen sollen, daß demnach in Formel IVa die o- und p-Stellungen angenähert gleich stark aktiviert sind, in Formel IVb die o-Stellungen in ihrer Reaktionsfähigkeit im Verhältnis zur p-Stellung abgeschwächt erscheinen. In späteren Formeln werden an einer Stellung positives und negatives Vorzeichen nebeneinander stehen, was bedeuten soll, daß diese Stellungen durch zwei verschiedene Substituenten entgegengesetzt induziert werden.



Dieselbe Verschiebung der Direktionswirkung wie beim Anilin wurde nun bei den beiden Monoamino-anthrachinonen beobachtet. Beim α -Amino-anthrachinon ist die Wirkung der acylierten Aminogruppe sehr deutlich zu erkennen und zu verstehen. Tab. 3 gibt die Daten der Versuche, Formel Va und Vb das entsprechende Bild. Beim β -Amino-anthrachinon ist die Verschiebung nicht ohne weiteres zu verstehen, da beide für die Substitution in Frage kommenden Stellungen o-ständig sind. Die freie Aminogruppe in 2 dirigiert nach den Stellungen 1 und 3, wobei die Wirkung nach 3 etwas überwiegt. Es hat dies seinen Grund darin, daß die Carbonylgruppe 9 stark genug ist, von sich aus die benachbarte α -Stellung 1 positiv zu induzieren und die Wirkung der Aminogruppe nach dieser Stellung teilweise aufzuheben (Formel VIa). Durch die Acylierung wird die p-dirigierende Wirkung der Acetylamino-gruppe verstärkt, was sich daran zu erkennen gibt, daß die polare Wirkung der Carbonylgruppe in 10 so stark wird, daß sie die Polarität am Haftkohlenstoff der Carbonylgruppe in 9 umkehrt und verstärkend auf die Polarität der Stellung 1 wirkt (Formel VIb). Das Ergebnis ist fast ausschließliche Substitution in der α -Stellung 1, die wieder quantitativ parallel geht mit der Stärke der zur Acylierung verwendeten Säuren. Es besteht weitgehende Analogie mit den Erscheinungen, die am Anilin und den acylierten Anilinen beobachtet wurden (Tab. 4).

Am β -Amino-anthrachinon erkennt man also deutlich das Zusammenwirken aller 3 Substituenten.

Kationoide Substituenten wie die Nitrogruppe, Sulfogruppe, Carboxylgruppe usw. inaktivieren die Stellungen des Kernes, in dem sie haften. Die Reaktionsgeschwindigkeit in diesem Kern wird so weit herabgesetzt, daß direkte Weitersubstitution nicht oder nur sehr schwer möglich ist. Diese erfolgt vielmehr im zweiten, noch nicht substituierten, anellierten Benzolkern. Will man Weitersubstitution der kationoid disubstituierten Anthrachinone erzwingen, erfolgt in allen Fällen Austausch der Substituenten, Oxydation oder Zerstörung des Moleküls.

So konnte gezeigt werden, daß bei der Weitersulfurierung der Anthrachinondisulfosäuren nicht, wie in der Literatur angegeben, Tri- und Tetrasulfosäuren entstehen, sondern Oxysulfo-

säuren.¹⁾ Ebenso gelingt die Nitrierung der Disulfosäuren nicht, es entstehen auch in diesem Falle Oxysulfosäuren. Diese wurden nicht näher untersucht, dürften aber mit den bei der Behandlung der Disulfosäuren mit Oleum erhaltenen Körpern identisch sein.

Der Versuch, die Dinitroanthrachinone weiter zu sulfurieren, führt ebenfalls zu Oxydationsprodukten, nicht aber zu Sulfosäuren. Diese enthalten bei gelinder Einwirkung nur Stickstoff, bei stärkerer Einwirkung auch Schwefel, stets aber in einem Verhältnis, das die gleichzeitige Anwesenheit von mehr als zwei Nitro- oder Sulfogruppen bzw. je einer von beiden ausschließt. Bei ganz vorsichtig geführter Einwirkung unter milden Bedingungen tritt überhaupt keine Reaktion ein. Verwendung von Quecksilber erleichtert die Oxydation, ermöglicht aber ebenfalls nicht den Eintritt von Sulfogruppen neben zwei Nitrogruppen.

Die Formeln VII und VIII geben die polaren Verhältnisse der kationoid monosubstituierten Anthrachinone wieder. Man erkennt aus ihnen den aktiven Zustand der einzelnen Stellungen des Moleküls. Formel VII zeigt für die α -Derivate, daß die dem Substituenten benachbarte β -Stellung und die p-Stellung positiv polar ist, also für normale, kationoide Substitution geschwächt, dagegen für anionoide Oxydation aktiviert. Deshalb entsteht bei der Weitersulfurierung nicht die Sulfosäure, sondern es tritt Oxydation in den Stellungen 2 und 4 ein, wobei das Schwefeltrioxyd mit einem Sauerstoff als anionoider Substituent in Reaktion tritt.¹⁾

Dieselben Erscheinungen beobachtet man bei den β -Derivaten. Formel VIII zeigt auch hier die dem Substituenten benachbarte α -Stellung stark positiv polar, etwas schwächer die zum Substituenten m-ständige Stellung 4. Oxydation erfolgt daher entsprechend in den Stellungen 1, 4, 5 und 8.

Während in Formel VII sich die Wirkung des Substituenten mit der Wirkung der Carbonylgruppen vereinigt und besonders stark kationoide Polarität in Stellung 4 hervorruft, ist in Formel VIII eine gegenseitige Abschwächung in den Stellungen 3 und 4 zu beobachten, Stellung 1 ist aktiviert. Damit stehen die Ergebnisse aller Oxydationsreaktionen in Über-

¹⁾ Dies. Journ. 135, 361 (1932).

einstimmung, die bei den α -Derivaten zuerst zu 1,4- und dann zu 1,2,4-Derivaten führen.¹⁾ Bei den β -Substitutionsprodukten entsteht als Oxydationsprodukt das 1,2- und dann das 1,2,4-Derivat.²⁾

Ein kationoider Substituent inaktiviert also den Benzolkern, in dem er haftet, gleichzeitig aber übt er auch eine Wirkung auf den zweiten anellierten Benzolkern des Moleküls aus. Die Übertragung erfolgt in der Weise, daß sich durch die Einwirkung des Substituenten die beiden Carbonylgruppen in bestimmter Weise stabilisieren und als neue ungleichwertige polare Substituenten wirken. Die Formeln VII und VIII zeigen auch diese Verhältnisse.

Formel VII gibt die Verhältnisse im Molekül der α -Anthrachinonsulfosäure und des α -Nitroanthrachinons wieder. Man erkennt an der Carbonylgruppe 9 Abschwächung des polaren Charakters unter der Einwirkung des benachbarten negativen α -Kohlenstoffatoms, an der Carbonylgruppe 10 Verstärkung. In vollkommener Übereinstimmung hiermit stehen die Ergebnisse der Disulfurierung und Dinitrierung.³⁾ Tab. 5 zeigt, daß in beiden Fällen bei normaler Weitersubstitution das 1,5-Isomere in größerer Menge entsteht als das 1,8-Derivat. Als Nebenprodukte entstehen die 1,6- und 1,7-Derivate, von denen immer das 1,6-Isomere in größerer Menge sich bildet. Die Angabe von E. Fierz-David⁴⁾, der mehr 1,7-Disulfosäure findet, ist dennoch richtig, da sich diese bei der normalen Arbeitsweise aus zuerst entstehender β -Monosulfosäure bildet. Versuche, die unternommen wurden, um festzustellen, in welchem Verhältnis sich die einzelnen Disulfosäuren aus den beiden Monosulfosäuren bilden, ergaben die vollkommene Übereinstimmung mit den aus den Formeln VII und VIII ablesbaren Erwartungen. Die Tab. 6 gibt die Zusammenstellung.

In Formel VIII sehen wir die analoge Wirkung für die in β -Stellung kationoid substituierten Anthrachinone. Die polare Wirksamkeit der Carbonylgruppe 9 ist verstärkt, die der Carbonylgruppe 10 abgeschwächt. In Übereinstimmung

¹⁾ A. a. O.; D.R.P. 158418, Frdl. 8, 263.

²⁾ A. a. O.; A. v. Bayer u. N. Caro, Ber. 7, 971 (1874).

³⁾ E. Hefti, Helv. chim. Acta 14, 1404 (1931); Dies. Journ. [2] 130, 198 (1931).

⁴⁾ Helv. chim. Acta 10, 198 (1927).

hierzu ergibt die Weitersulfurierung der β -Monosulfosäure als Hauptprodukt die 2,7-Disulfosäure.¹⁾

Es konnte auch gezeigt werden, daß bei der Sulfurierung der Mononitroanthrachinone und bei der Nitrierung der Monosulfosäuren die zu erwartenden Isomeren im richtigen Verhältnis entstehen. Tab. 7 zeigt dies.

Zusammengefaßt kann gesagt werden, daß ein kationoider Substituent im Anthrachinonmolekül derart auf beide Carbonylgruppen einwirkt, daß er die eine verstärkt, die andere abschwächt. In jedem Falle über behalten beide Carbonylgruppen ihren kationoiden Charakter bei, nur ist dieser quantitativ verschieden.

Aus diesen Erscheinungen ergibt sich die interessante Tatsache, daß in den β -Stellungen des nichtsubstituierten, anelierten Benzolkernes des Anthrachinons zwei verschieden starke, negativpolare Kohlenstoffe stabil nebeneinander bestehen. Dies führt logischerweise zur Ablehnung der Anschauung vom Alternieren der Polaritäten. Ein solches könnte nur dann angenommen werden, wenn die Aktivität in den β -Stellungen so weit abgeschwächt wäre, daß kationoide Substitution unter normalen Bedingungen nicht mehr erfolgt. Da diese aber verhältnismäßig leicht möglich ist, bleibt zur Erklärung nur die Annahme, daß an den beiden β -Kohlenstoffen die alternierende Fortpflanzung der Polarität ihr Ende findet, d. h. Alternieren nicht auftritt.

Für die Verhältnisse in disubstituierten Benzolen ergibt sich hieraus, daß auch bei gleichen Substituenten in o- oder p-Stellung keine gegenseitige Aufhebung der Direktionswirkung erfolgt, sondern daß vielmehr ganz besondere polare Verhältnisse für die einzelnen Stellungen des Moleküls zu gelten haben. Das ganze Molekül steht unter der Einwirkung der Substituenten in einem Zustand der Spannung, die Weitersubstitution wird bestimmt durch diesen Zustand und durch die besondere Reaktionsfähigkeit oder Zwitternatur des Substituenten. In folgenden Arbeiten wird dies klar gemacht werden.

Der Austausch eines Substituenten in disubstituierten Anthrachinonen wird in seiner Geschwindigkeit bestimmt durch

¹⁾ Dies. Journ. [2] 130, 212 (1931).

den ursprünglichen Charakter des Haftkohlenstoffes, der deutlich beeinflusst wird durch den anderen Substituenten. Durch genaue, reaktionskinetische Untersuchung der Austauschreaktion Sulfogruppe gegen Chlor konnte dies bewiesen werden. Die Austauschgeschwindigkeit ist bestimmt durch den ursprünglichen Charakter des Haftkohlenstoffes, daher wird die erste Sulfogruppe in den Isomerenpaaren 1,5- und 1,8-Disulfosäure oder 2,6- und 2,7-Disulfosäure stets in der erstgenannten Säure rascher abgespalten. Durch Ersatz der ersten Sulfogruppe gegen das anionoide Chlor verkehrt sich dieses Verhältnis, wie Tab. 8 erkennen läßt.¹⁾

Zusammengefaßt kann gesagt werden, daß durch das Studium der Substitutionsregelmäßigkeiten am Anthrachinon ein weiteres Eindringen in die Erscheinungen der Substitution aromatischer Verbindungen, besonders aber für das Verständnis mehrfach substituierter Benzole und das Wesen der dirigierenden Wirkung überhaupt ermöglicht wurde.

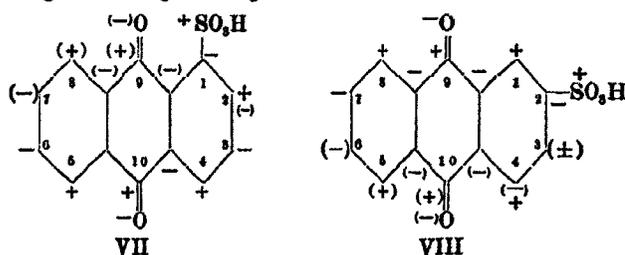


Tabelle 1

Aktivierungswärmen (q in cal.) und Aktionskonstanten (α) der Austauschreaktionen der ersten Sulfogruppe gegen Wasserstoff, Chlor oder NH_3

Säure:	H		Cl		NH_3	
	q	$\alpha \cdot 10^{-10}$	q	$\alpha \cdot 10^{-10}$	q	$\alpha \cdot 10^{-8}$
1-	28870	13,0	19870	0,25	16840	0,002
1,5-	26880	16,2	16800	0,88	15820	0,004
1,8-	29480	19,3	20190	0,22	16840	0,002
1,6-	30500	20,2	21150	0,16	—	—
1,7-	28580	12,8	19530	0,28	—	—
2-	—	—	26085	801,00	24650	6,800
2,6-	—	—	28840	820,00	26890	5,800
2,7-	—	—	25260	720,00	28230	4,100

¹⁾ Dies. Journ. [2] 135, 182 (1932); 136, 5 (1933).

Tabelle 2

Nitrierung des Anilins und der Anilide

A. Nitriert in Eisessig mit 80 Prozent. Salpetersäure. Dauer 24 Stunden.
Temp. -20° . Aufarbeitung vgl. A. F. Holleman, Ber. 44, 704 (1911)

Amin:	%			Verhältnis o : p	k · 10 ⁴ des N-Substituenten
	p	o	m		
frei	64	38	—	1 : 1,8	—
Acetyl-	70	30	—	1 : 2,3	0,18
Benzoyl-	72	28	—	1 : 2,6	0,60
Formyl-	74	26	—	1 : 2,8	2,16
Chloracet-	75	25	—	1 : 3,0	15,50
Phenylloxamid	79	21	—	1 : 3,3	380,00
Toluolsulfanilid	84	16	—	1 : 5,3	sehr groß

B. In konz. Schwefelsäure bei -20° nitriert mit Salpetersäure 48°

Amin:	%			Verhältnis o : p	k · 10 ⁴ des N-Substituenten
	p	o	m		
frei	50	1	49	—	—
Acetyl-	92	8	—	1 : 11,5	0,18
Benzoyl-	93	7	—	1 : 13,3	0,60
Formyl-	94	6	—	1 : 15,6	2,16
Chloracet-	96	4	—	1 : 24,0	15,50
Phenylloxamid	98	2	—	1 : 49,0	380,00
Toluolsulfanilid	98	2	—	1 : 49,0	sehr groß

C. In HNO₃ bei -20°

Amin:	%			Verhältnis o : p	k · 10 ⁴ des N-Substituenten
	p	o	m		
Anilin-nitrat	58	4	40	—	—
Acetyl-	58	42	—	1 : 1,4	0,18
Benzoyl-	60	40	—	1 : 1,5	0,60
Formyl-	65	35	—	1 : 1,9	2,16
Chloracetyl-	73	27	—	1 : 2,7	15,50
Phenylloxamid	85	15	—	1 : 5,7	380,00
Toluolsulfanilid	88	12	—	1 : 7,3	sehr groß

Tabelle 3

Nitrierung des 1-Aminoanthrachinons [vgl. dies. Journ. [2] 136, 1 (1933)]

Amin:	%		k · 10 ⁴ des N-Substituenten
	1,2-	1,4-	
frei	64,2	35,8	—
Urethan	28,8	71,2	klein
Acetyl-	8,8	91,2	0,18
Benzoyl-	8,5	91,5	0,60
Chloracetyl-	6,9	93,1	15,50
Oxaminsäure	3,6	96,4	380,00
Toluolsulfamid	1,4	98,6	sehr groß

Tabelle 4

Nitrierung des 2-Aminoanthrachinons [vgl. dies. Journ. [2] 136, 1 (1938)]

Amin:	%		k · 10 ⁴ des N-Substituenten
	2,8-	2,1-	
frei	84,8	15,7	—
Urethan	64,8	35,2	klein
Acetyl-	10,2	89,8	0,18
Benzoyl-	8,8	91,2	0,80
Chloracetyl-	6,4	93,6	15,50
Oxaminsäure	3,4	96,6	380,00
Toluolsulfamid	2,3	97,2	sehr groß

Tabelle 5

Disstitutionsprodukte bei der α -Sulfurierung und Nitrierung des Anthrachinons

	%				Literatur:
	1,5	1,8	1,6	1,7	
α -Sulfurierung .	47	27	5	21	Helv. chim. Acta 10, 198 (1927)
"	50	35	8	7	Dies. Journ. [2] 130, 219 (1931)
Nitrierung . . .	41	38	16	6	Helv. chim. Acta 14, 1404 (1931)

Tabelle 6

Sulfurierungsergebnisse der α -Anthrachinon-monosulfosäure in Abwesenheit von Quecksilber und der β -Monosulfosäure in Gegenwart von Quecksilber

Material:	%	
	1,6	1,7
α -Sulfosäure	68	32
β -Sulfosäure	41	59

Tabelle 7

Mengenverhältnis der verschiedenen entstehenden Isomeren bei der Weitersubstitution kationoid-monosubstituierter Anthrachinone

Material	Reaktion	%				Literatur:
		1,5	1,8	1,6	1,7	
α -Sulfosäure	nitriert	59	41	—	—	Helv. chim. acta 10, 198 (1927)
β -Sulfosäure	"	46	54	46	54	
α -Nitroanthr.	"	43	39	12	5	
β -Nitroanthr.	"	—	—	41	59	
α -Nitroanthr.	sulfiert mit Hg	52	29	12	7	

Versuchsteil

Nitrierung der Anilide und des Anilins

Die Versuche wurden nach den Angaben von A. F. Holleman (a. a. O.) ausgeführt und ebenso die quantitative Analyse der Reaktionsprodukte. Zu den Versuchen ist zu bemerken, daß das Auflösen der Anilide in den Säuren in kleinen Portionen und unter starker Kühlung ausgeführt werden muß, da sonst Verseifung eintritt, die beim Verlauf der Reaktion natürlich zu falschen Ergebnissen führt. Die Anilide wurden nach den üblichen Methoden hergestellt und vor der Weiterverarbeitung durch Umkrystallisieren gereinigt.

Sulfurierung der α -Monosulfosäure des Anthrachinons

Da für die Versuche eine vollkommen quecksilberfreie Monosulfosäure verwendet werden sollte, wurde ein technisches Kaliumsalz in die freie Sulfosäure übergeführt und diese so lange mit konz. Salzsäure ausgekocht, bis eine Probe der Säure bei der Sulfurierung mit Oleum keine nennenswerten Mengen von α -Disulfosäuren mehr liefert. Die Versuche wurden genau nach der Vorschrift für die β -Disulfurierung des Anthrachinons ausgeführt. Die Ergebnisse der Versuche zeigt Tab. 6, in der die Mittelwerte aus drei Sulfurierungen mitgeteilt werden.

Die Sulfurierung der β -Anthrachinonsulfosäure in Gegenwart von Quecksilber wurde nach der Vorschrift für die α -Sulfurierung durchgeführt. Die Ergebnisse zeigt Tab. 6.

Bestimmung des Isomerenverhältnisses bei der Bildung einiger kationoid disubstituierter Anthrachinone

Die ausgeführten Versuche sind aus der Tab. 7 zu entnehmen. Die α -Sulfosäure wurde ebenso wie die β -Sulfosäure in konz. Schwefelsäure gelöst und mit wasserfreier Mischsäure auf dem Wasserbade nitriert. Die Reaktionsmasse wurde in Wasser gerührt. Die rohen Nitrosulfosäuren wurden nach dem Entfernen der überschüssigen Schwefelsäure durch Kalk durch Eindampfen gewonnen und direkt durch Kochen mit Natriumsulfit in die entsprechenden Disulfosäuren verwandelt. Diese wurden nach bekannten Methoden in der Hauptsache getrennt,

das verbleibende Gemisch in die Dichloranthrachinone übergeführt und die Zusammensetzung durch Schmelzpunktsanalyse bestimmt.

Die Nitrierung der beiden Nitroanthrachinone wurde ebenso wie die Analyse der Reaktionsprodukte entsprechend den Angaben von E. Hefti (a. a. O.) für die Dinitrierung ausgeführt.

Das α -Nitroanthrachinon wurde in Gegenwart von Quecksilber mittels Oleum bei 130° sulfuriert. Die Aufarbeitung erfolgte, wie bei der Nitrierung der Sulfosäuren beschrieben, durch Überführen der Nitrosulfosäuren in Disulfosäuren und quantitative Bestimmung dieser.

Mitteilung aus den Laboratorien für Farb- und Faserstoffe des Technologischen Instituts und der Universität zu Leningrad

Zur Theorie der Färbeprozesse

Von A. Porai-Koschitz

Mit einer Figur

(Eingegangen am 24. Oktober 1932)

Während der letzten Jahre haben zwar viele Fragen der Theorie der Färbung ihre endgültige Entscheidung gefunden. Dennoch sind in dieser Theorie immer noch Lücken vorhanden, die zuweilen sehr wesentliche Seiten der Färbeprozesse betreffen.

So haben wir keine experimentellen Belege zur Entscheidung der Frage, in welcher Form manche Farbstoffklassen auf tierische oder pflanzliche Fasern aus der Flotte übergehen.

Wenn wir, dank der Arbeiten von Knecht¹⁾ und in der letzten Zeit von K. Meyer²⁾, jetzt ganz genau wissen, daß die sogenannten sauren Wollfarbstoffe nur als freie Farbsäuren auf tierische Fasern ziehen, und wenn es auch bekannt ist, daß substantive Baumwollfarbstoffe von den Pflanzenfasern als solche, d. h. in Form der Natriumsalze der Sulfosäuren adsorbiert werden, so haben wir noch keine experimentellen Untersuchungen über die Art und Weise, wie die letzteren von den Tierfasern aufgenommen werden.

In dieser Beziehung gibt es zwei Möglichkeiten. Die erste stützt sich auf die chemische Ähnlichkeit der substantiven Baumwollfarbstoffe mit den sauren Wollfarbstoffen. Beide Klassen sind meistens Alkalisalze der aromatischen Sulfosäuren,

¹⁾ E. Knecht, Journ. of the Soc. of Dyers and Colourists S. 72 u. 106 (1889); S. 71 (1889); S. 238 (1904); S. 230 (1907).

²⁾ K. H. Meyer, Melliands Textilber. S. 605 (1926).

und wenn das Anfärben der Tierfasern mit den sauren Farbstoffen auf einer Salzbildung zwischen der Faser als Base und der Farbsäure beruht, so kann man annehmen, daß auch die substantiven Farbstoffe auf Wolle oder Seide nur in Form ihrer Anione ziehen. So fassen diesen Vorgang z. B. Schwalbe und Pelet-Jovilet auf, und diese Auffassung wird durch einige Tatsachen gestützt: z. B. wissen wir, daß einige substantiv Farbstoffe auf Wolle aus saurem Bade besser ziehen. Aber andererseits gibt es solche Farbstoffe, die Wolle und Baumwolle gleichartig aus neutralen Bädern färben. Daraus folgt die zweite Voraussetzung. Wenn kolloidale substantiv Farbstoffe von der kolloidalen Baumwolle als Salze aufgenommen werden, so kann man annehmen, daß die gleichfalls kolloidale Wolle oder Seide sie auch als Salze adsorbiert. So hat Bankroft¹⁾, sich auf die kolloidale Färbungstheorie stützend, gerade diese Ansicht geäußert. Auch viele andere Autoren zählen sie bei der Klassifikation der Farbstoffe nicht zu den Säurefarbstoffen, sondern bezeichnen sie als eine spezielle Klasse der Körper, die beide Arten der Fasern gleich anfärben.²⁾

Aber außer den sulfosauren Salzen gibt es solche substantiv Farbstoffe, die keine Sulfogruppen oder sonstige saure Gruppen enthalten, dagegen aber salzsaure Salze der aromatischen Amine darstellen und die also gleichzeitig basische Farbstoffe sind.

Von den hochdispersen basischen Farbstoffen wissen wir z. B. aus den Untersuchungen von Knecht³⁾ und den späteren Arbeiten von Salvaterra⁴⁾, daß sie den tierischen Fasern nur ihre Katione abgeben und daß das Anion beim Färben im Bade bleibt. Jetzt entsteht die Frage: werden die substantiven, d. h. kolloidalen basischen Farbstoffe sich ebenso verhalten, oder werden sie von kolloidalen tierischen Fasern unzersetzt absorbiert?

Was das Verhalten basischer Farbstoffe gegen Baumwolle

¹⁾ American Dyestuffs Reporter Nr. 4, S. 151 (1929).

²⁾ Vgl. z. B. Lehrbücher von Trottmann, Schaposchnikoff u. a.

³⁾ E. Knecht, Ber. 21, 566; 22, 1123.

⁴⁾ Salvaterra, Monatsb. 34, 255 (1913). Vgl. auch Pfeiffer, Ztschr. angew. Chem. 39, 256, 265, 1509 (1926); 40, 983 (1927).

anbetrifft, so haben wir hier die Behauptungen Freundlichs, Suidas u. a., daß auch Baumwolle aus deren Lösungen nur Kationen adsorbiert und die Anionen „gänzlich“ im Bade bleiben.¹⁾ Doch hat unlängst Liepatoff gezeigt²⁾, daß die Menge der so aufgenommenen Base sehr klein ist: ohne alkalische Hilfsmittel übersteigt sie nicht 7—15% vom Gewicht des in der Flotte befindlichen Farbstoffs.

Es fragt sich nun, wie werden sich substantive Farbstoffe basischer Natur gegen Baumwolle verhalten? Werden auch von ihnen nur 7—15% ihres Gewichts als Basen aufgenommen, oder werden sie, wie sulfurierte substantive Farbstoffe, unzersetzt als salzsaure Salze von Baumwolle adsorbiert?

Dasselbe gilt auch für Küpen- und Schwefelfarbstoffe. Wir wissen gar nicht, was aus der Küpe von verschiedenen Fasern ausgezogen wird: freie Leukverbindungen, oder deren Natron- bzw. Ammoniumsalze, wenigstens fehlen direkte Versuche, die auf diese Fragen eine Antwort geben könnten.

Und doch sind alle diese Fragen für die Theorie der Färbung wichtig.

In einer Reihe von Untersuchungen, die von mehreren Studentendiplomanten in den Laboratorien für Farb- und Faserstoffe des Technologischen Instituts und der Universität zu Leningrad während der letzten 7 Jahre unter meiner Leitung ausgeführt worden sind, habe ich versucht, experimentelle Belege für die Beantwortung dieser Fragen zu finden, und die von uns erhaltenen Resultate bilden den Gegenstand der vorliegenden Mitteilungen.³⁾

¹⁾ Freundlich u. Loseff, Ztschr. physik. Chem. 59, 284 (1907); Freundlich u. Neumann, Ztschr. physik. Chem. 67, 538 (1909); Suida, Mon. 25, 1107 (1904); vgl. Knecht, Ber. 21, 1566 (1886); 35, 1022 (1902).

²⁾ S. M. Liepatoff, Kolloid-chemische Grundlagen der Färbung (russisch: Iwanowo-Wosnesensk) S. 107 (1929).

³⁾ Einzelne Teile dieser Untersuchungen wurden in verschiedenen russischen Zeitschriften seit dem Jahre 1927 veröffentlicht (vgl. z. B. „Iawestija Textilnoi Promyslennosti“ Nr. 6, S. 28 (1927); Nr. 4—5, S. 68 (1929); Nr. 3—4, S. 82 (1931); „Journ. Prikladnoi Chimii“ Nr. 1, S. 18 (1928); „Iawestija Leningradskogo Technologitscheskogo Instituta“ Bd. II, S. 165 (1928); „Scherstjanoje Delo“ Nr. 3 (1929); Nr. 7—8, S. 86 (1931); „Schelk“ Nr. 1, S. 54 (1931); „Journ. Prikladnoi Chimii“ S. 178 (1931). Hier sind sie in einer kürzeren Zusammenfassung, in Verbindung mit neueren, noch nicht publizierten Resultaten, wiedergegeben.

I. Mitteilung

Das Färben mit Ammoniumsalzen sulfierter substantiver Baumwollfarbstoffe

Wenn beim Färben einer Faser mit einem sulfierten substantiven Baumwollfarbstoff in einem neutralen Bade nur das Anion des Farbstoffs von der Faser aufgenommen wird und das Kation in der Flotte bleibt, so braucht man zur Beantwortung der oben gestellten Fragen nur das im Bade verbliebene Kation quantitativ zu bestimmen.

Da es aber keine Methode zur direkten quantitativen Bestimmung des Na-Ions gibt, bediente sich Knecht bei seinen

Untersuchungen über Säurefarbstoffe, ihrer Magnesiumsalze. Für uns war diese Methode ausgeschlossen, weil die Magnesiumsalze der substantiven Farbstoffe nicht krystallisierbar und meistens sehr wenig löslich sind. Dasselbe gilt auch für andere Erdalkali- und Schwermetallsalze dieser Farbstoffe.

Deswegen haben wir zunächst zu unseren

Untersuchungen die substantiven Farbstoffe in Form ihrer Ammoniumsalze benutzt, da das Ammoniak sich sehr leicht durch Abdestillieren und Titrieren bestimmen läßt.

Die Anordnung der Versuche war folgende:

In einem Destillierapparat, der dem Kjeldahlschen Apparat zur Stickstoffbestimmung ähnlich konstruiert ist (Fig. 1), brachten wir in den Destillationskolben 200—300 ccm der zu untersuchenden Farbstofflösung mit einer Probe (von 2—10 g) der Fasern. Der Kolben A wurde mit einer Bunsenflamme erhitzt, so daß von dem Inhalt in 2—3 Stunden die Hälfte abdestillierte. Das Destillat, durch den Luftkühler verflüssigt,

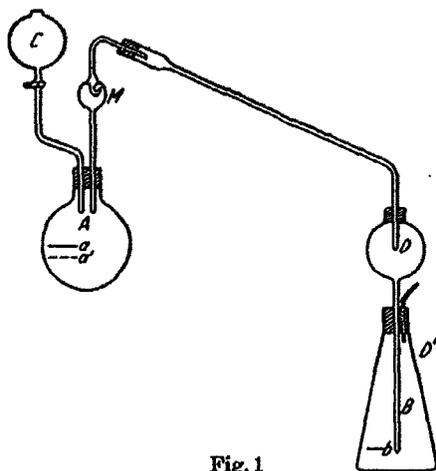


Fig. 1

wurde in dem Erlenmeyerkolben *B* mit 10—20 ccm einer $n/10$ -Salzsäurelösung aufgefangen. Nach der Beendigung der Destillation wurde der Inhalt des Kolbens *B* auf 200—300 ccm aufgefüllt und mit einer $n/10$ -Kalilauge in Gegenwart von Phenolphthalein oder Methylrot titriert. So wurde die Menge des überdestillierten Ammoniaks bestimmt.

Im ersten Augenblick scheint diese Methode sehr einfach zu sein, sie bietet aber bei der praktischen Ausführung mancherlei Schwierigkeiten.

Vorbereitung der Fasern

Für unsere Versuche verwendeten wir feine Merinowolle, entweder in loser Form oder als Garn, oder endlich als Gewebe (Melton oder Damentuch), Seide haben wir nur in Strangform verwendet.

Alle diese Fasern wurden zuerst in einer üblichen Weise gereinigt, z. B. durch Waschen mit einer Seifenlösung; die wollenen Garne und Gewebe außerdem durch Extraktion mit Alkohol, Äther und Ligroin oder Benzin.

Nach dieser Reinigung haben wir die Faserprobe zur Befreiung der Fasern von flüchtigen Basen, die von ihnen beim Kochen abgegeben werden und die unsere quantitativen Bestimmungen stören konnten, zuerst einige Stunden im offenen Glase mit destilliertem Wasser gekocht.

Um uns zu überzeugen, daß die Fasern alle flüchtige Basen abgegeben hätten, brachten wir sodann die Faserproben in den Kolben *A* des oben geschilderten Apparates mit 200 ccm destilliertem Wasser und unterwarfen sie der Destillation, indem wir das Destillat in $n/10$ -HCl auffingen.

Zuweilen bekamen wir keine flüchtigen Basen im Destillat. Meistens aber zeigte die Titration eine kleine Menge derselben. In diesem Falle wiederholten wir die Destillation mit Wasser noch einige Male.

Nach 2—6 Destillationen zeigte Wolle keine Abspaltung von flüchtigen Basen mehr, Seide dagegen behielt diese Eigenschaft immer noch, aber die titrierte Menge dieser Basen war so gering, daß sie die Resultate unserer späteren Versuche nicht beeinflussen konnte. Die Tab. I illustriert diese Vorgänge.

Tabelle I

Die Menge der aus 1 g Fasern überdestillierten flüchtigen Basen
(in Gramm-Äquiv. NH_3 ausgedrückt)

Faser	Destillationen				
	I	II	III	IV	V
1. Wolle . . .	0,0000074	0,0000058	0,000001	0,000000	
2. „ . . .	0,0000029	0,0000010	0,0000019	0,0000005	0,0000000
3. „ . . .	0,0000010	0,0000000	0,0000000		
4. „ . . .	0,0000070	0,0000005	0,000000	0,0000000	
5. Seide . . .	0,000001	0,000001	0,000001	0,000001	0,000001
6. „ . . .	0,000001	0,000001	0,0000001	0,000001	0,000001

Die so gereinigten Fasern konnten aber beim Färben in der Lösung, die Ammoniak enthält, dasselbe absorbieren. Bei der besonders vorgenommenen Probe stellte es sich heraus, daß das wirklich der Fall ist. Wir haben z. B. einige Proben Wolle 2 Stunden in einer Ammoniaklösung gekocht, die in 200 ccm 0,002173 g NH_3 enthielt, d. h. die Menge, die in den später von uns verwendeten Farbstofflösungen enthalten war. Bei dieser Destillation erhielten wir im Destillat nur etwa 80% des gesamten Ammoniaks; 20% wurden also durch die Wolle adsorbiert. Bei der Wiederholung dieser Destillation mit einer frischen Ammoniaklösung erhielten wir im Destillat schon 85—90% der ursprünglichen Ammoniakmenge und nach 2—4 Destillationen die ganzen 100%. Die Wolle wurde also mit Ammoniak gesättigt. Sodann haben wir die gesättigte Wolle wieder mit Wasser destilliert; sie gab 29% der früher in Arbeit genommenen Menge NH_3 zurück, d. h. fast alles, was sie absorbiert hatte.

Ein ähnliches Verhalten zeigte auch Seide.

Das Färben der Wolle und Baumwolle mit Ammoniumsalzen der sulfierten substantiven Farbstoffe

(Experimenteller Teil von A. Efimoff, J. Schapiro u. J. Riskin)

Für unsere Untersuchung wählten wir zuerst zwei substantive Farbstoffe: Benzopurpurin 4B und Diaminviolett N, deren Ammoniumsalze wir auf folgende Weise bereiteten:

Aus der wäßrigen Lösung des käuflichen Farbstoffes wurde mit Schwefel- oder Salzsäure die freie Farbsäure gefällt. Nach

dem Absaugen wurde sie in Wasser suspendiert und der Dialyse bis zur Abwesenheit der SO_4 bzw. Cl -Ionen unterworfen. Je weiter die Dialyse fortschritt, desto mehr löste sich die Farbsäure auf. Auf diese Weise konnten wir, wenn auch mit großem Verlust, Lösungen, die einige Gramm Farbsäuren enthielten, bekommen. Zu diesen Lösungen wurde ein Überschuß von Ammoniak gegeben; dann wurden sie eingedampft und schließlich im Vakuum getrocknet.

Aus Benzopurpurin erhielten wir etwa 5 g chemisch reines Ammoniumsalz, aus Diaminviolett dagegen nur ein Gemisch der Natrium- und Ammoniumsalze, das 44,3% Ammoniumsalz enthielt. Wie wir weiter sehen werden, störte die Gegenwart des Natriumsalzes unsere Versuche nicht.

Diese Salze wurden dann auf Hydrolysierbarkeit beim Kochen mit Wasser geprüft. Bei der Destillation ihrer Lösungen im oben beschriebenen Apparate in der Konzentration, die der später beim Färben verwendeten entsprach, erhielten wir im Destillat nur 13,9% des gesamten Gehaltes des Salzes an Ammoniak für Benzopurpurin (Mittel aus 9 Versuchen) und 11,9% für Diaminviolett (Mittel aus 6 Versuchen).

a) Das Färben der Wolle mit kleinen Mengen der Farbstoffe

Für erste Versuche nahmen wir nur 0,2—0,5% Farbstoffe vom Gewicht der Wolle, damit das Bad vollständig erschöpft würde. In der Tat war die Farbe der erschöpften Flotte nach jedem Versuch nicht intensiver, als die Farbe von 200 ccm Wasser, mit einem Tropfen derselben Farbstofflösung versetzt, die uns zum Färben diente.

Mit Benzopurpurin 4 B haben wir 10 Färbeversuche, mit Diaminviolett N 8 Versuche ausgeführt. Die Menge des bei jedem Versuch abdestillierten Ammoniaks betrug von 71 bis 100% der im Ammoniumsalze des Farbstoffs enthaltenen Menge. Der Mittelwert für das Benzopurpurin betrug 83,8%, für das Diaminviolett 89,9%.

Diese Zahlen zeigen schon genügend klar, daß beim Färben der Wolle mit Ammoniumsalzen der substantiven Farbstoffe von einer Adsorption des unzersetzten Salzes keine Rede sein kann: 80—90% Farbstoff ziehen auf Wolle als

freie Säure. Für die Entscheidung der oben gestellten Frage war das genügend; es entstand nun aber die Frage, was aus den übrigen 10—20%, bei einzelnen Versuchen sogar 29% Ammoniak geworden ist.

Wie oben gezeigt wurde, nimmt die nach unserer Methode gereinigte Wolle aus wäßrigen Ammoniaklösungen derselben Konzentration, wie die von uns beim Färben verwendete, gerade diese Menge (20—29%) Ammoniak auf. Es war voraussehen, daß auch beim Färben 10—20% des aus dem Farbstoff befreiten Ammoniaks von der Wolle absorbiert werden, unabhängig von der Aufnahme der Farbstoffsäure. Um das zu bestätigen, haben wir zwei Färbeversuche nach der geschilderten Methode mit Wolle unternommen, die vorher mit Ammoniak gesättigt war. In einem dieser Fälle bekamen wir im Destillat 109%, in dem zweiten sogar 129% des im Farbstoff enthaltenen Ammoniaks. Das bedeutet, daß die mit Ammoniak gesättigte Wolle nicht nur kein Ammoniak mehr aufnehmen kann, sondern daß sie sogar einen Teil des vorher absorbierten Ammoniaks wieder abgibt, und zwar fast ebensoviel wie beim Kochen mit Wasser.

b) Das Färben der Wolle mit größeren Mengen Farbstoff

Des weiteren haben wir versucht, für das Färben größere Mengen von Farbstoff, als dem Bade von den Fasern entzogen werden konnten, anzuwenden, um die Bilanz des Ammoniaks im Destillat und im Bade festzustellen. Diese Versuche wurden nur mit dem Ammoniumsalz des Diaminvioletts N ausgeführt, und als Material für die Färbung dienten 2 Muster Melton und 2 Muster Damentuch, die gereinigt und von flüchtigen Basen befreit waren.

Nachdem wir die Färbung wie früher ausgeführt und das dabei überdestillierte Ammoniak titriert hatten, haben wir die gefärbten Muster aus dem Bade herausgenommen, ausgewunden und einige Male mit destilliertem Wasser gewaschen. Die ausgepreßte Lösung und die Waschwässer wurden mit den übriggebliebenen Flotten vereinigt, sodann wurden zu diesen Lösungen 0,042—0,054 g Ätzkali (in wäßriger Lösung) zugesetzt und das Gemisch in unserem gewöhnlichen Apparate

der Destillation unterworfen. Das überdestillierte Ammoniak wurde titriert.

Obgleich die für das Färben verwendete Wolle beim Kochen mit Wasser keine flüchtige Basen mehr abgab, konnte sie doch beim Färben weiter hydrolysiert werden unter Abgabe irgendwelcher Salze der flüchtigen Basen an die Flotte, oder löslicher nichtflüchtiger Basen, die bei der Destillation mit Ätzkali ins Destillat übergehen und beim Titrieren als Ammoniak bestimmt werden konnten. Um den dadurch entstehenden Fehler auszuschließen, haben wir auch Leerversuche gemacht, indem wir 4 Muster gereinigter und gekochter Wolle 2,5 Stunden mit destilliertem Wasser kochten und die erhaltene Lösung samt den Waschwässern der Destillation mit Ätzkali unterwarfen.

Die Ergebnisse dieser Versuche sind in der Tab. II zusammengestellt.

Tabelle II

Die Menge des abdestillierten Ammoniaks bzw. flüchtiger Basen (Gramm)

Versuche	I	II	III	IV
A.				
Aus der Flotte nach dem Färben (der darin verbliebene Farbstoff + Produkte d. Wollhydrolyse) = a	0,00223	0,00205	0,00207	0,00216
Aus der Flotte nach dem Kochen der Wolle (Produkte d. Wollhydrolyse allein) = b	0,00152	0,00152	0,00108	0,00108
Also aus dem nach d. Färben in der Flotte gebliebenen Farbstoff = d	0,00071	0,00053	0,00099	0,00108
B.				
In der Flotte vor dem Färben (die gesamte Menge des Farbstoffs) = c	0,00302	0,00302	0,00302	0,00302
Im verbliebenen Farbstoff = d	0,00071	0,00053	0,00099	0,00108
Sollte beim Färben abdestilliert werden $D = c - d$	0,00231	0,00249	0,00203	0,00194
Wurde in Wirklichkeit abdestilliert	0,00180	0,00214	0,00165	0,00174
Dasselbe in %	78	86	81,2	89,5

Im Durchschnitt der 4 Versuche haben wir gefunden, daß beim Färben der Wolle 83,7% des Ammoniaks, das im von

der Wolle ausgezogenen Farbstoff enthalten war, abdestilliert wird. Diese Zahl ist von derselben Größenordnung wie die beim Färben mit kleinen Mengen von Farbstoff erhaltenen Zahlen.

Über das Schicksal der übrigen 16,3% Ammoniak kann man wieder die Vermutung hegen, daß die von flüchtigen Basen durch Kochen befreite Wolle dieses Ammoniak bindet, indem sie mit demselben entweder ein Salz oder eine Adsorptionsverbindung gibt.

c) Das Färben der Baumwolle mit Ammoniumsalzen der sulfierten substantiven Farbstoffe

Um irgendwelche Schlüsse aus den oben beschriebenen Versuchen ziehen zu können, war es notwendig, uns zu überzeugen, daß die Ammoniumsalze der substantiven Farbstoffe, wie die Natronsalze, auf Baumwolle in unzersetztem Zustande, also als solche, aufziehen.

Deswegen färbten wir unter den oben geschilderten Bedingungen in demselben Apparate ein 20 g schweres Muster Baumwolle mit dem Ammoniumsalz des Benzopurpurins in derselben Konzentration, wie oben. Es zeigte sich, daß der Farbstoff von der Baumwolle noch bei weitem nicht ausgezogen war. Das gefärbte Muster wurde mit destilliertem Wasser ausgewaschen und wieder im Destillationskolben mit 10 ccm n/10-Ätzkalilösung und 190 ccm Wasser der langsamen Destillation unterworfen. Das übergangene Ammoniak wurde gesammelt und titriert. Endlich wurde die vom Färbungsversuch gebliebene Flotte mit den Waschwässern zusammen mit Ätzkali destilliert. Die Resultate waren folgende:

Tabelle III

Das Färben von Baumwolle mit Ammoniumsalz des Benzopurpurins 4 B

	Gramm NH ₃	% von dem Gesamtgehalt im Farbstoff
Destillation beim Färben	0,000282	13
„ des gefärbten Musters	0,000173	8
„ der gebliebenen Flotte	0,00169	78
Der benutzte Farbstoff enthielt 0,002173 g NH ₃ = 100%	0,002045	99

Oben wurde gesagt (S. 185), daß beim einfachen Kochen in wäßriger Lösung das Benzopurpurin 13,9% seines Ammoniaks abgibt. Wie wir sehen, wird beim Färben von Baumwolle fast genau derselbe Anteil Ammoniak abgespalten. Das übrige Ammoniak bleibt entweder auf der Faser (8%) oder im Bade (78%) an die Farbsäure gebunden, da es nur durch Ätzkali abgespalten wird. Daraus folgt, daß Baumwolle mit dem Ammoniumsalz des Benzopurpurins ohne Spaltung desselben gefärbt wird.

Wenn also Ammoniumsalze wie auch Natriumsalze der substantiven Farbstoffe auf Baumwolle als Salze und auf Wolle nur als freie Farbsäuren aufziehen, so haben wir das Recht daraus zu schließen, daß in bezug auf die Tierfasern nicht der Dispersitätsgrad des Farbstoffs eine Rolle spielt, sondern seine chemische Konstitution, und daß substantive Farbstoffe, soweit sie Salze der Sulfosäuren wie auch saure Wollfarbstoffe darstellen, den letzteren auch in ihrem Verhalten gegen Tierfasern analog sind.

II. Mitteilung

Das Färben der Wolle mit Natronsalzen sulfierter substantiver und saurer Farbstoffe in Gegenwart von mineralischen Salzen des Ammoniums und die Sättigung der Wolle mit Mineralsäuren
(Experimenteller Teil von N. Gorelik und M. Peskin)

Wenn es erlaubt ist von den Ammoniumsalzen der substantiven Farbstoffe auf deren Natriumsalze zu schließen, die die gewöhnliche Handelsform substantiver, wie auch saurer Wollfarbstoffe bilden, so darf man erwarten, daß beim Kochen neutraler wäßriger Lösungen beider Farbstoffklassen ohne Faser die Hydrolyse im Sinne der Gleichung:

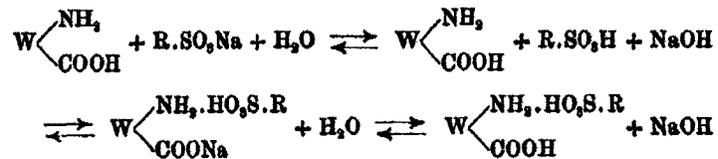


wenn auch in unbedeutendem Grade vor sich geht.

Beim Einführen von Baumwolle in die Flotte erfährt die Hydrolyse keine oder fast keine Veränderung, und die Menge des freien Alkalis in der Flotte nimmt nicht merklich zu.

Umgekehrt wird beim Einführen von Tierfasern von diesen die freie Farbsäure aufgenommen und das Gleichgewicht wird

nach rechts verschoben oder, richtiger gesagt, durch folgendes Gleichgewicht ersetzt:



Es ist klar, daß dieser Prozeß umkehrbar ist und daß die Gegenwart des freien Alkalis den Färbeprozess hemmt. Deswegen geht das Färben mit sauren Wollfarbstoffen, sowie mit den meisten substantiven Farbstoffen, im neutralen Bade sehr schlecht vor sich; die Flotte muß angesäuert werden, um Alkali zu binden; dadurch wird das Gleichgewicht nach rechts verschoben und die Anfärbung befördert. Bei genügender Säuremenge kann es sogar bis zum vollständigen Erschöpfen des Färbebades kommen.

Das ist alles nicht neu und wurde vielmals von verschiedenen Forschern bestätigt. Indessen ist, soviel wir wissen, die Gegenwart des freien Alkalis beim Färben in einem „neutralen“ Bade noch niemals durch direkte Versuche bewiesen worden.

Folgendes scheint uns aber neu zu sein: wie bekannt, setzt man beim Färben mit vielen sauren und substantiven Farbstoffen dem Färbebade anstatt der Säure Ammoniumacetat zu, wobei die Rolle desselben in folgender Weise gedeutet wird: beim Kochen wird das Ammoniumacetat hydrolysiert und das Ammoniak allmählich verflüchtigt; die freiwerdende Essigsäure befreit ihrerseits aus dem Farbstoff die freie Säure, die von der Faser aufgenommen wird.

Nach dem eben Gesagten muß man diesen Prozeß etwas anders deuten: das Ammoniumsalz reagiert mit dem schon in der Flotte (infolge der Hydrolyse) vorhandenen Alkali, und Ammoniak wird frei. Da es beim Kochen verflüchtigt, stellt es kein Hindernis für den weiteren Gang der Reaktion dar.

Ist das der Fall, so muß jedes andere Ammoniumsalz ebenso wie Ammoniumacetat wirken, unabhängig von seinem Hydrolysegrade beim Kochen. Also muß der Zusatz von Salmiak oder Ammoniumsulfat das Anfärben der Wolle be-

fördern, ebenso wie der Zusatz von Säure, nur mit dem Unterschied, daß ein Überschuß dieser Salze keine freie Farbsäure ausscheidet und daher keine übermäßige Beschleunigung des Färbeprozesses, die Unegalität hervorrufen kann, verursacht.

Vielmehr sind die Ammoniumsalze, wie von Müller¹⁾ festgestellt wurde, gute Egalisierungsmittel beim Färben mit sauren Wollfarbstoffen.

Es interessierte uns, das eben Gesagte durch direkte Versuche zu prüfen, d. h. festzustellen, ob die Einführung eines beliebigen Ammoniumsalzes in das Färbebad nur als Egalisierungsmittel diene, oder außerdem, wie Ammoniumacetat, das Ausziehen des Farbstoffs beförderte.

Ein flüchtiger Hinweis auf das letztere findet sich in dem obenerwähnten Artikel von Müller.

Die zweite Aufgabe, die wir uns gestellt haben, bestand darin, durch das Färben in Gegenwart von Ammoniumsalzen die „Sättigungsgrenzen“ der Wolle (und auch Seide) mit substantiven und sauren Wollfarbstoffen zu erreichen und die so erhaltenen Zahlen miteinander zu vergleichen.

Wenn man Wolle oder Seide mit einem sauren Wollfarbstoff oder einem substantiven Farbstoff in Gegenwart von Ammoniumsalzen färbt, so wird das Bad bei ungenügenden Mengen Farbstoff, mit der Verflüchtigung des Ammoniaks, erschöpft. Wenn man aber nachher wiederholt neue Mengen Farbstoff- und Ammoniumsalz zusetzt, so muß man endlich die Sättigungsgrenze erreichen, wo keine Farbsäure mehr von der Faser aufgenommen wird. Da die Menge des abdestillierten Ammoniaks der Menge des von der Faser aufgenommenen Farbstoffs entspricht, so kann man diese Sättigungsgrenze durch Titrieren des abdestillierten Ammoniaks feststellen.

Das könnte man auch beim Färben mit Ammoniumsalzen der Farbsäuren erreichen, doch wird in diesem Falle, wie wir oben gezeigt haben, ein Teil des ausgeschiedenen Ammoniaks von der Wolle absorbiert. Hingegen darf man beim Färben mit Natriumsalzen in Gegenwart von Ammoniumsalzen diese Erscheinung kaum erwarten: wenn es geschähe, so müßte das im Überschuß vorhandene Natronsalz der Farbstoffsäure eher

¹⁾ Textilber. Nr. 1, 54 (1929).

mit dem gebildeten „wollsauren Ammoniak“ in Wechselwirkung treten, als z. B. mit Salmiak oder Ammoniumsulfat, und von der Wolle würde in diesem Falle kein Ammoniak, sondern Ätznatron absorbiert werden.

a) Der Einfluß des Zusatzes von Ammoniumsalzen auf die Aufnahme der Farbstoffe durch Wolle

In unseren Versuchen haben wir zwei Gruppen substantiver Farbstoffe ausgewählt: erstens solche, die unter gewöhnlichen Bedingungen, besonders im neutralen Bade, Wolle schlecht anfärben: Benzoreinblau, Benzoblau 8 B, Benzooliv, Benzoviolett NC, Diazoschwarz BHN, Azoviolett, Diaminbordeaux B, Diaminviolett N; und zweitens solche, die auch unter gewöhnlichen Bedingungen Wolle gut anfärben: Diaminreinblau FF, Chikagoblau 6 B, Diaminrot 10 B, Benzoazurin G, Chrysophenin, Benzopurpurin 4 B.

Mit allen diesen Farbstoffen haben wir unter gleichen Bedingungen 3 Reihen Ausfärbungen auf Wolle gemacht:

1. unter Zugabe von 10% Salmiak (vom Gewicht der Wolle),
2. unter Zugabe von 10% Glaubersalz und
3. ohne Zugabe der Neutralsalze.

Beim Vergleich der so erhaltenen Ausfärbungen erwies es sich, daß mit allen Farbstoffen beider Gruppen das Wollgarn am intensivsten mit Salmiak gefärbt wurde, viel schwächer mit Glaubersalz, und ohne Zugabe von Salzen mit den Farbstoffen der ersten Gruppe fast gar nicht, mit denen der zweiten Gruppe sehr schwach.

Man könnte nun dieses Ergebnis dadurch erklären, daß Salmiak überhaupt auf Farbstoffe viel stärker „aussalzend“ wirkt als Glaubersalz, d. h. stärker ihre Adsorption durch Wolle befördert.

Wenn es so wäre, so müßte der Salmiak ebenso beim Färben von Baumwolle wirken, also in dem Falle, wo der Färbeprozess ausschließlich auf Adsorption beruht.

Wir haben deswegen unter gleichen Bedingungen einige Proben von Wolle und Baumwolle unter Zugabe von Salmiak und von Glaubersalz gefärbt. Dabei konnten wir feststellen, daß beim Färben der Baumwolle gleiche Mengen Salmiak und Glaubersalz gleich wirken, beim Färben der Wolle dagegen die

Wirkung von 1% Salmiak die Wirkung von 20% Glaubersalz übertrifft.

Aus diesen Versuchen folgt, daß beim Färben die Rolle des Salmiaks darin besteht, daß er Ätznatron, das beim Färben abgeschieden wird, neutralisiert; und die Verflüchtigung des dabei entstehenden Ammoniaks gibt uns die Möglichkeit, die Ausfärbung bis zu Ende, also bis zur vollkommenen Entfärbung der Flotte in vollkommen neutralem Bade ohne Zugabe von Säuren zu führen.

Es ist die Meinung verbreitet, daß Salmiak beim Kochen seiner wäßrigen Lösungen gar nicht hydrolysiert wird. Nach unseren Beobachtungen, über die wir a. a. O. berichten werden, entspricht das nicht der Wirklichkeit; die Hydrolyse geht doch vor sich, nur ist sie sehr schwach, so daß in verdünnten Lösungen die Entwicklung des Ammoniaks fast nicht bemerkbar ist. Wenn also der Zusatz von Salmiak die Färbung mit Natriumsalzen der sulfierten Farbstoffe befördert, so ist es nicht seiner Hydrolyse zuzuschreiben, sondern seiner oben erwähnten Reaktion mit dem in der Flotte sich anreichernden Ätznatron.

Daraus kann man schließen, daß auch bei der Anwendung von Ammoniumacetat in der Färberei die Hauptwirkung seine Reaktion mit Ätznatron, aber nicht die Wirkung der bei der Hydrolyse sich abspaltenden Essigsäure ist. Möglich ist es, daß sich beide Prozesse gleichzeitig abspielen.

Unsere Beobachtung, daß mit Ammoniumsalzen viele unter gewöhnlichen Bedingungen nicht brauchbare Farbstoffe auf Wolle ziehen, gibt besonders in der Halbwoolfärberei die Möglichkeit der Anwendung solcher Farbstoffe, die bis jetzt dafür nicht benutzt wurden.

b) Die Sättigungsgrenze der Wolle mit substantiven und sauren Farbstoffen in Gegenwart von Ammoniumsalzen

1. Qualitative Versuche

Für diese Versuche verwendeten wir Diaminbordeaux B als Vertreter der Farbstoffe, die Wolle aus dem gewöhnlichen „neutralen“ Bade schlecht anfärben und Chikagoblau 6B als einen auch unter diesen Bedingungen färbenden Farbstoff.

Zwei Garnsträhne, je 15 g, wurden unter gleichen Bedingungen beim Kochen zuerst mit kleinen Mengen Farbstoff und Ammonsulfat gefärbt bis zum vollen Erschöpfen des Bades, dann wurden nacheinander neue Mengen Farbstoff und Ammoniumsulfat allmählich zugesetzt.

Zuerst wurde bei diesen Zusätzen das Bad noch immer entfärbt, dann trat schwache Färbung der restierenden Flotte auf, und endlich war sie ziemlich stark. In der Tab. IV sind die Resultate zusammengestellt:

Tabelle IV
Die Sättigungsgrenze der Wolle mit substantiven Farbstoffen

Diaminbordeaux B			Chikagoblau 6 B		
Bestandteile der Flotte in % vom Gew. d. Wolle		Farbe der Flotte nach dem Färben	Bestandteile der Flotte in % vom Gew. d. Wolle		Farbe der Flotte nach dem Färben
Farbstoff	(NH ₄) ₂ SO ₄		Farbstoff	(NH ₄) ₂ SO ₄	
3	10	Farblos	5	20	Farblos
6	10	"	10	20	"
9	10	"	15	40	"
12	20	"	20	40	"
15	20	"	25	60	Schwach gefärbt
18	40	"	28	60	Merklich gefärbt
21	40	"	30	60	Gefärbt
27	40	Schwach gefärbt	33	60	Stark gefärbt
30	40	Merklich gefärbt	35	60	"
33	40	Stark gefärbt			

Parallele Versuche mit gleichen Mengen Glaubersalz statt Ammoniumsulfat zeigten, daß schon mit 3% Diaminbordeaux B und mit 5% Chikagoblau 6 B die Flotte nach dem Färben stark gefärbt bleibt. Folglich tritt schon bei diesen Mengen Farbstoff das Gleichgewicht ein, und ein Teil des Farbstoffs bleibt im Bade, ohne auf Wolle überzugehen. Mit Ammoniumsulfat beginnt diese Erscheinung für Diaminbordeaux B erst bei 27% Farbstoff, für Chikagoblau 6 B bei 25%. Diese Mengen der Farbstoffe sind also als Sättigungsgrenzen der Wolle zu betrachten.

Da das Molekulargewicht des ersten Farbstoffs gleich 648 ist und da er 2 Sulfogruppen besitzt, so entsprechen 27% vom

Gewicht der Wolle $\frac{0,27 \times 2}{648} = 0,00088$ Gramm-Äquiv. pro 1 g Wolle. Für Chikagoblau bekommen wir ebenso:

$$\frac{0,25 \times 4}{992} = 0,001008 \text{ Gramm-Äquiv.}$$

2. Quantitative Versuche

Für die genauere Bestimmung der „Sättigungsgrenze“ der Wolle haben wir folgende saure und substantive Farbstoffe gewählt: Orange II, Krystallponceau, Lanafuchsin GG, Benzoazurin G, Benzopurpurin 4 B und Chikagoblau 6 B. Die drei erstgenannten gehören zu den sauren Wollfarbstoffen, wobei die zwei ersten Hydroxyle und je eine Sulfogruppe enthalten, der dritte enthält 2 Sulfogruppen, dagegen statt Hydroxyl die Acetylamino-Gruppe. Die drei anderen Farbstoffe sind substantiv. Auch hier wählten wir einen Vertreter der Oxyazofarbstoffe, einen Aminoazofarbstoff und einen Aminoxyazofarbstoff, und zwar mit 2 und 4 Sulfogruppen.

Da sich die Reinigung dieser Farbstoffe durch Umkrystallisieren oder Dialyse bei den meisten von ihnen zu schwierig, zeitraubend und schlecht zum Ziele führend erwies, so haben wir für unsere Versuche die Farbstoffe probeweise in ihrer käuflichen Form verwendet. Wir haben nur den Gehalt an reinem Farbstoff jedesmal durch das Titrieren mit Titanchlorür bestimmt.

Wir bekamen folgende Zahlen:

Tabelle V

Prozentgehalt reiner Farbstoffe in den käuflichen Waren:
(Mittel aus 3 Bestimmungen)

Orange II	78%	Benzoazurin G	40,85%
Krystallponceau	79	Benzopurpurin 4 B	51,25
Lanafuchsin GG	55,3	Chikagoblau 6 B	58,2

Als Verdünnungsmittel dienten bei allen diesen Farbstoffen entweder Natriumchlorid oder Natriumsulfat, die für unsere Versuche, wenigstens in so kleinen Mengen, unschädlich waren.

Die von uns verwendete Wolle (lose Merinowolle) wurde nach dem oben beschriebenen Verfahren gereinigt und von flüchtigen Basen befreit.

Die Versuche selbst wurden nach der früheren Methode in demselben Apparate ausgeführt, den wir für die Versuche mit Ammoniumsalzen verwendet haben.

Als Flotte diente uns eine mit Chlorammonium versetzte Farbstofflösung, wobei die Mengen dieser beiden Bestandteile des Bades variierten, so zwar, daß die Farbstoffmenge bestimmt überschüssig in bezug auf die Fasermenge war und die Flotte nicht gänzlich erschöpft wurde; ferner, daß die Salmiakmenge überschüssig in bezug auf den Farbstoff war.

Es mußte aber noch folgendes berücksichtigt werden: bei einem Überschuß von Farbstoff und Salmiak treten sie sicher in Wechselwirkung unter Bildung der Ammoniumsalze der Farbsäuren



Die Ammoniumsalze konnten aber beim Kochen in freie Farbsäure und Ammoniak gespaltet werden. Solange die Sättigungsgrenze noch nicht erreicht war, verband sich die Farbsäure sofort mit der Wolle, so daß die Menge des überdestillierten Ammoniaks genau der Menge des von der Wolle aufgenommenen Farbstoffs entsprach. Aber nach der Erreichung der Sättigungsgrenze sollte die Farbsäure im Bade bleiben und das Ammoniak ins Destillat übergehen. In diesem Falle konnten wir größere Mengen Ammoniak im Destillat finden, als es dem aufgenommenen Farbstoff entsprach.

Infolgedessen haben wir parallel mit den Färbeversuchen jedesmal auch Leerversuche ohne Wolle ausgeführt, indem wir unter genau den gleichen Bedingungen wie beim Färben die genau gleichen Lösungen der Farbstoffe und Salmiak der Destillation unterwarfen; die dabei erhaltene Menge von Ammoniak haben wir von den Resultaten der Färbeversuche abgezogen.

Es erwies sich, daß Orange II und Krystallponceau keine nachweisbaren Mengen Ammoniak beim Kochen mit Salmiaklösung entwickeln, alle anderen Farbstoffe aber sind mehr oder weniger dissoziiert.

Zur Erläuterung unserer Versuche sind drei Versuche mit Benzoazurin G in der Tab. VI ausführlich zusammengestellt.

Tabelle VI

Das Färben der Wolle mit Natriumsalz des Benzoesäurins G unter Zusatz von Ammoniumchlorid

Nr. der Destillation	Wolle G	NH ₄ Cl G	Farbstoff		cem n/2-HCl, verbraucht für die Neutralisation von NH ₃		
			Käuf.	Rein	bei einer Destillation	bei allen Destillationen	Differenz
1	}	3,0	3,0	1,225	3,0	}	}
2		—	—	—	1,8		
3		—	—	—	1,0		
4		—	—	—	0,5		
5		—	—	—	0,2		
6		—	—	—	0,0		
1	}	3,0	3,0	1,225	1,0	}	}
2		—	—	—	0,4		
3		—	—	—	0,1		
4		—	—	—	0,0		
5		—	—	—	0,0		
1	}	3	3,5	1,48	3,2	}	}
2		—	—	—	1,7		
3		—	—	—	1,4		
4		—	—	—	0,8		
5		—	—	—	0,3		
6		—	—	—	0,0		
1	}	3	3,5	1,48	1,1	}	}
2		—	—	—	0,7		
3		—	—	—	0,4		
4		—	—	—	0,25		
5		—	—	—	0,0		
1	}	3,0	6,0	2,45	6,2	}	}
2		—	—	—	2,0		
3		—	—	—	0,9		
4		—	—	—	0,7		
5		—	—	—	0,4		
6		—	—	—	0,4		
7		—	—	—	0,0		
1	}	3,0	6,0	2,45	5,6	}	}
2		—	—	—	0,15		
3		—	—	—	0,0		
4		—	—	—	0,0		

Bei der ersten Destillation, die 2—2 $\frac{1}{2}$ Stunden dauerte, bekamen wir stets die größte Menge Ammoniak. Nach der Beendigung derselben gossen wir in den Destillationskolben destilliertes Wasser bis zum früheren Niveau und führten eine zweite Destillation aus, auch während 2—2 $\frac{1}{2}$ Stunden. Es

ging eine bedeutend kleinere Menge Ammoniak über. Nach 5—6 maliger Wiederholung dieser Operationen bekamen wir im Destillat kein Ammoniak mehr. Jetzt war die Sättigungsgrenze erreicht. Wir summierten alle Mengen Ammoniak, die während der gesamten Destillationen erhalten wurden, und verminderten diese Zahl um die Summe, die wir beim „Leer-versuch“ erhielten. Die Differenz gab uns die Zahl der Kubikzentimeter $n/10\text{-NH}_3$, die dem von der Wolle aufgenommenen Farbstoff entsprach.

In der Tab. VII sind diese Endresultate sämtlicher Versuche zusammengestellt.

Tabelle VII

Das Färben der Wolle mit Natriumsalzen der sauren und substantiven Farbstoffe unter Zusatz von Ammoniumchlorid

Nr. des Versuches	Farbstoff	Menge des NH_4Cl	Menge des Farbstoffs	Die Gesamtmenge d. abdestilliert. NH_3 in ccm d. $n/2$ -Lösung		Diff.	g-Äquiv. auf 1 g Wolle
				beim Färben	bei den Leer-versuchen		
1	Krystallponceau	3	3	4,90	0,00	4,90	0,000816
2	desgl.	2	5	5,00	0,00	5,00	0,000836
3	Orange II	3	3	4,95	0,00	4,95	0,000826
4	Lanafuchsin	1	3	6,40	1,50	4,90	0,000816
5	Benzoazurin G	3	3	6,50	1,50	5,00	0,000833
6	desgl.	3	3,5	7,40	2,45	4,95	0,000825
7	desgl.	3	6	10,90	5,75	4,85	0,000808
8	Benzopurpurin 4 B	2	3	12,75	7,65	5,1	0,00085
9	desgl.	2	3	12,45	7,5	4,95	0,000825
10	Chikagoblau 6 B	1	3	10,20	5,15	5,05	0,000841
Mittel 4,96							0,000827

Aus dieser Tab. VII ist zu ersehen, daß die Menge des Ammoniaks, die dem von der Wolle aufgenommenen Farbstoff entspricht, in allen unseren Versuchen fast ganz genau die gleiche ist, sie schwankt von 4,85—5,1 ccm einer $n/2$ -Lösung NH_3 , d. h. von 0,000816—0,000841 Gramm-Äquiv. NH_3 , im Mittel 0,000827 oder abgerundet 0,00083 Gramm-Äquiv. auf 1 g Wolle.

Die Wolle nimmt also nicht mehr als 0,00083 Gramm-Äquiv. Farbstoff auf, gleichgültig, ob es ein saurer Wollfarbstoff oder ein substantiver, ob es ein Oxyazo- oder Aminoazo- oder Aminoxyazo-Farbstoff ist, ob er eine oder zwei oder

vier Sulfogruppen besitzt, ob er krystallinisch oder kolloidal, konzentriert oder verdünnt ist, gleichgültig, ob wir auf 1 g Wolle 1, 2 oder 3 g Salmiak und 3, 3 $\frac{1}{2}$, 5, 6 g Farbstoff nehmen.

Die Übereinstimmung der Resultate ist hier so genau und der Unterschied zwischen einzelnen Zahlen so klein (zwischen dem Maximum und dem Minimum 0,25 ccm, d. h. 5 Tropfen einer n/2-Lösung) — wobei nicht zu vergessen ist, daß jede Zahl durch Summieren der Resultate von 5—8 Titrationsen erhalten wurde — daß es uns erlaubt scheint, diese Beständigkeit der maximalen Mengen der aufgenommenen Farbstoffe als ein allgemeines Gesetz zu betrachten.

Die von uns gefundene Zahl 0,00083 Gramm-Äquiv. Farbstoff pro 1 g Wolle kommt der von K. Meyer¹⁾ auf anderem Wege gefundenen Zahl 0,0008 Gramm-Äquiv. sehr nahe, so daß unsere Versuche vollkommen die Ergebnisse dieses Forschers bestätigen.

Obgleich diese Befunde uns sehr überzeugend schienen, haben wir uns mit ihnen nicht begnügt, sondern suchten sie durch Bestimmung des in der Flotte nach dem Färben gebliebenen Farbstoffs zu bestätigen. Wir wählten dafür die Flotte von den Versuchen Nr. 7 und 9 der vorstehenden Tab. VII.

Diese Flotten wurden mit destilliertem Wasser auf 1 Liter bzw. 700 ccm verdünnt, dann wurden von diesen Lösungen je 50 ccm genommen und mit Titanchlorür titriert.

Andererseits haben wir aus den vorher gefundenen Mengen des abdestillierten Ammoniaks die Mengen der von der Wolle aufgenommenen Farbstoffe berechnet und sie zu den Chlor- titrantitrationszahlen addiert. Wir erhalten so:

Tabelle VIII

Farbstoff	Gefunden in d. rest. Flotte durch Titrat mit TiCl_3	Von d. Wolle aufgenommen (ber. aus der NH_3 -Menge)	Gefundene Summe	Genommen f. d. Versuch Farbstoff		Differenz	
				Käuf.	Rein	in g	in %
Benzoazurin G	1,4235 g	0,9179 g	2,3414 g	6	2,451 g	0,1096	4,4
Benzopurpurin 4 B	0,6000	0,8980	1,496	8	1,5375	0,0415	2,7

¹⁾ K. H. Meyer, Mellands Textilber. 1926, S. 605 ff.

Wie wir sehen, ist die Übereinstimmung der Bilanz befriedigend.

3. Die Sättigungsgrenze der Wolle mit Mineralsäuren

Da wir in den oben angeführten Versuchen die völlige Bestätigung der von K. Meyer gefundenen Sättigungsgrenze von Wolle mit Farbsäuren gefunden hatten, so schien es uns interessant, diese Sättigungsgrenze der nach unserer Methode gereinigten Wolle auch durch Mineralsäuren (HCl und H_2SO_4) zu bestimmen.

In einem Rundkolben haben wir 3 g Merinowolle und 13,5 ccm einer $n/4-H_2SO_4$ -Lösung ($T = 0,0245$) mit 800 ccm Wasser während $6\frac{1}{2}$ Stunden gekocht unter Ersatz des verdampfenden Wassers. Nach dem Erkalten und Filtrieren mit gründlichem Waschen der Wolle auf dem Filter (wobei die Waschwässer mit der zurückgebliebenen Flotte vereinigt wurden), wurde die Flotte auf 1 Liter eingestellt und 100 ccm davon wurden mit einer $n/10$ -Natronlauge mit Phenolphthalein titriert.

Wir haben so gefunden, daß in der Flotte und den Waschwässern 8,3 ccm $n/4-H_2SO_4$ geblieben sind. Es wurden also von der Wolle $13,5 - 8,3 = 5,2$ ccm H_2SO_4 aufgenommen.

Bei dem zweiten Versuch haben wir auf 3 g Wolle 34 ccm der $n/4-H_2SO_4$ -Lösung genommen. Die Menge der von Wolle aufgenommenen Säure betrug 5,0 ccm. Im Mittel also erhielten wir $\frac{5,2 + 5,0}{2} = 5,1$ ccm. Das entspricht 0,001275 Mol. H_2SO_4 auf 3 g Wolle oder 0,000811 Gramm-Äquiv. H_2SO_4 auf 1 g Wolle.

Zwei entsprechende Versuche haben wir mit Salzsäure ausgeführt, wobei als Menge der von der Wolle aufgenommenen Säure 0,000827 Gramm-Mol. = Gramm-Äquiv. für 1 g Wolle gefunden wurde.

Die Übereinstimmung mit unseren Versuchen über die Aufnahme der Farbsäuren und mit den K. Meyerschen Versuchen ist vollkommen.

Es ist bekannt, daß Wolle, die vorher mit einer Mineralsäure behandelt war, eine gesteigerte Aufnahmefähigkeit für sauren Farbstoff besitzt, indem sie von ihnen tiefer gefärbt wird. Die mit 34 ccm der $n/4-H_2SO_4$ behandelte Wolle von

dem vorstehenden Versuch wurde während 12 Stunden mit einer Lösung von 2,25 g Chikagoblau 6B in 800 ccm Wasser gekocht und dann die in der Flotte gebliebene Farbstoffmenge durch Titration mit $TiCl_3$ bestimmt. Diese Titrierung gab 0,5285 g reinen Farbstoff. Da wir 2,25 g käuflichen = 1,1990 g reinen Farbstoff zum Färben genommen hatten, so hat die Wolle $1,1990 - 0,5285 = 0,6705$ g Farbstoff aufgenommen. Das entspricht 0,00090 Gramm-Äquiv. Farbstoff auf 1 g Wolle. Das zeigt, daß Wolle, die mit einem Überschuß von H_2SO_4 bis zur vollen Sättigung behandelt worden ist, bei der Einwirkung eines Überschusses an substantivem Farbstoff, dessen Farbsäure in derselben Menge fixiert, wie ohne vorherige Behandlung mit Schwefelsäure beim Färben mit Ammoniumchlorid (vgl. Versuch 13—14 und 17—18 der Tab. IX). Schwefelsäure wird durch die Farbsäure vollständig verdrängt und die Sättigungsgrenze bleibt unverändert.

In der folgenden Tab. IX sind alle Ergebnisse der Färbung mit substantiven und sauren Farbstoffen zusammenfassend gegeben.

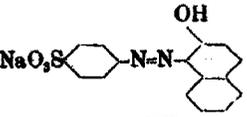
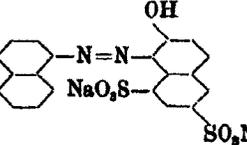
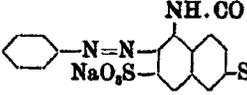
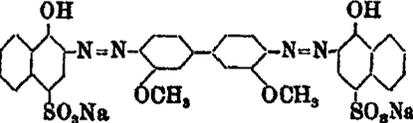
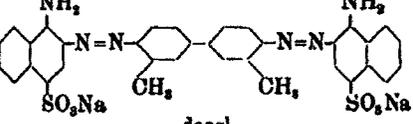
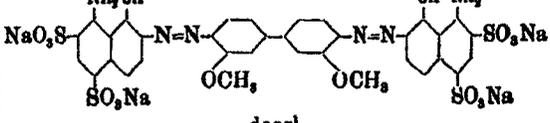
4. Das Färben der Wolle mit drei verschiedenen Farbstoffen nacheinander

(Experimenteller Teil von E. Weller und N. Sokolowa)

Wenn die in den vorstehenden Untersuchungen gefundene Zahl 0,00083 Gramm-Äquiv. auf 1 g Wolle wirklich die Sättigungsgrenze darstellt, so kann die bis zu dieser Grenze mit einem Farbstoff gefärbte Wolle einen anderen Farbstoff nur unter der Verdrängung des ersteren aus der Verbindung mit Wolle aufnehmen.

Wenn wir also eine Wollprobe nach unserer Methode in einem Bade von dem Natronsalz eines sauren oder sulfierten substantiven Farbstoffs unter Zusatz von Chlorammonium bis zur Sättigungsgrenze unter dem Abdestillieren des Ammoniaks anfärben und danach zu demselben Bade das Natronsalz eines anderen Farbstoffs mit äquivalenter Menge Chlorammonium zusetzen und kochen, so darf man in diesem Falle keine Ammoniakentwicklung erwarten, außer der, die von der Hydrolyse des Ammoniumsalzes des zugesetzten Farbstoffs stammt, weil ja keine Aufnahme einer neuen Menge Farbstoffsäure von der

Tabelle IX. Zusammenstellung der Resultate der Färbung
Gewicht der Wolle überall 8 g

Nr. der Versuche	Farbstoffe	Konstitutionsformeln der Farbstoffe	Mol.-Gew. der Na-Salze der Farbstoffe
5-6	Orange II . . .		350
1-2	Krystallponceau .		502
3-4	desgl.	desgl.	502
7-8	Lanafuchsin GG		498
9-10	Benzoazurin G .		758
11-12	desgl.	desgl.	758
13-14	desgl.	desgl.	758
15-16	Benzopurpurin 4B		724
17-18	desgl.	desgl.	724
20-21	Chikagoblau 6B		992
	desgl.	desgl.	992

von Wolle mit Na-Salzen der substantiven und Säurefarbstoffe + NH₄Cl
 Flottenlänge überall 250 : 1

Genommen zum Färben				Die Menge des abdestillierten NH ₃ in g	Berechnet auf 1 g Wolle							
NH ₄ Cl		Farbstoff (reines Na-Salz)			Nach der Menge des abdestillierten NH ₃				Nach der TiCl ₃ -Titration			
g	% vom Gewicht der Wolle	g	% vom Gewicht der Wolle		NaOH l. d. Flotte nach d. Farb. in g	Farbstoff von der Wolle aufgen. i. g	Gramm.-Mol. des Farbstoffs von der Wolle aufgenommen	Gramm.-Äquival. des Farbstoffs von der Wolle aufgen.	Farbstoff in der Flotte geblieb. i. g	Farbstoff von der Wolle aufgen. i. g	Gramm.-Äquival. des Farbstoffs von der Wolle aufgen.	
3,0	100,00	2,1825	72,75	0,04207	0,0380	0,2892	0,000827	0,000827	—	—	—	—
8,0	100,00	2,37	79,00	0,04167	0,0327	0,2050	0,000403	0,000816	—	—	—	—
2,0	66,66	3,95	131,66	0,04250	0,0333	0,2100	0,000418	0,000836	—	—	—	—
1,0	33,33	1,659	55,3	0,04185	0,0327	0,2015	0,000408	0,000816	—	—	—	—
8,0	100,00	1,225	40,85	0,04275	0,0383	0,3169	0,000418	0,000836	—	—	—	—
8,0	100,00	1,429	47,15	0,04208	0,0330	0,3131	0,000418	0,000828	auf 3 g Wolle			—
3,0	100,00	2,451	81,70	0,04122	0,0323	0,3115	0,000411	0,000822	1,4285	1,0249	0,000901	—
2,0	66,66	1,5375	51,25	0,04338	0,0340	0,3073	0,000425	0,000850	—	—	—	—
2,0	66,66	1,5375	51,25	0,04208	0,0330	0,2983	0,000413	0,000828	0,6000	0,9375	0,000363	—
1,0	33,33	1,596	53,2	0,04309	0,0337	0,2100	0,0002115	0,000846	—	—	—	—
—	—	1,990	66,33	—	mit H ₂ SO ₄ gesätt. Wolle			—	0,5285	0,6705	0,000901	—

Wolle stattfindet und das Ersetzen einer Farbstoffsäure durch eine andere kein Freiwerden des Ammoniaks hervorruft.

Um uns von der Richtigkeit des Gesagten zu überzeugen, haben wir folgende Versuche ausgeführt:

2 g von den flüchtigen Basen befreite Wolle wurden mit 2 g Orange II und 2 g Ammoniumchlorid, wie früher, unter Abdestillieren des Ammoniaks, bis zur Sättigungsgrenze gefärbt. Wie immer, wurde parallel mit dem Färbeversuch auch ein Leerversuch ausgeführt. Die einzige Abänderung der früher beschriebenen Arbeitsmethode bestand darin, daß wir das Chlorammonium nicht auf einmal den Bädern zugaben, sondern portionsweise nach je einer Destillation. Nach 18 Destillationen wurden die Ammoniakentwicklungen im Färbeversuch und im Leerversuch einander gleich, d. h. es wurde die Sättigungsgrenze erreicht. Sie entsprach, wie immer, 0,0008 Gramm-Äquiv. des Orange II auf 1 g Wolle.

Danach wurden zu denselben Bädern je 0,5 g Krystallponceau zugegeben und die Destillationen wurden fortgesetzt. Nach 2 Destillationen wurde dieselbe Zugabe des Krystallponceau wiederholt und noch 2 Destillationen ausgeführt. Weder nach der ersten Zugabe, noch nach der zweiten haben wir eine Vergrößerung der Ammoniakentwicklung bemerkt: wie aus dem Färbepode, so auch aus dem Leerbade entwichen ganz unbedeutende und einander genau gleiche Ammoniakmengen. Dennoch nahm das Wollmuster, wie auch die Färbepöde, orange Farbe an.

Dann wurden immer zu denselben Bädern zweimal je 0,5 g Chikagoblau 6 B zugegeben. Auch diese Zugabe rief keine wesentliche Veränderung der Ammoniakentwicklung hervor. Nur nach der ersten Zugabe bei der ersten Destillation ist eine sehr kleine Menge Ammoniak zur Vorschein gekommen, die durch irgendeinen zufälligen Versuchsfehler erklärt werden kann und die die Sättigungsgrenze praktisch gar nicht veränderte. Bei der zweiten Zugabe von Chikagoblau 6 B wurde keine solche Erscheinung beobachtet. Nach dieser Zugabe färbte sich das Wollmuster violettbraun.

In der folgenden Tab. X sind die Ergebnisse dieser Versuche im einzelnen wiedergegeben.

Tabelle X

Das Färben der Wolle mit drei verschiedenen Farbstoffen nacheinander.
Gewicht des Wollmusters = 2 g

Nr. der Destillation	Farbstoff	Beschiekung der Bäder (g)		Die Menge d. abdestillierten NH ₃ in ccm n/10-Lösung		
		Farbstoff	NH ₄ Cl	Färbeversuch	Leerversuch	Differenz
1	Orange II	2,0	0,2	5,5	1,6	3,9
2	—	—	0,4	2,3	0,5	2,1
3	—	—	0,2	2,2	0,5	1,7
4	—	—	0,4	2,1	0,1	2,0
5	—	—	0,4	1,2	0,3	0,9
6	—	—	0,4	1,1	0,2	0,9
7	—	—	—	1,0	0,1	0,9
8	—	—	—	0,9	0,2	0,7
9	—	—	—	0,7	0,15	0,55
10	—	—	—	0,6	0,15	0,45
11	—	—	—	0,6	0,2	0,4
12	—	—	—	0,6	0,15	0,45
13	—	—	—	0,5	0,15	0,35
14	—	—	—	0,4	0,05	0,35
15	—	—	—	0,3	0,1	0,2
16	—	—	—	0,2	0,1	0,1
17	—	—	—	0,2	0,1	0,1
18	—	—	—	0,15	0,1	0,05
						<u>16,1</u>
19	—	—	—	0,1	0,1	0
20	Krystallponceau	—	—	0,1	0,1	0
21	—	0,5	—	0,2	0,2	0
22	—	—	—	0,1	0,1	0
23	desgl.	0,5	—	0,1	0,1	0
24	—	—	—	0,1	0,1	0
25	Chikagoblau 6B	0,5	—	0,65	0,3	0,35
26	—	—	—	0,65	0,65	0
27	—	—	—	0,4	0,4	0
28	desgl.	0,5	—	0,9	0,9	0
29	—	—	—	0,9	0,9	0
						<u>16,45</u>

Die beschriebenen Versuche beweisen, daß 0,00080 bis 0,00083 Gramm-Äquiv. einer Farbsäure wirklich die Sättigungsgrenze für 1 g Wolle mit den von uns untersuchten Farbstoffen darstellt, und daß diese Faser mehr als die bezeichnete Menge derselben oder einer anderen Farbsäure nicht aufzunehmen vermag. Das Färben der bis zur Sättigungsgrenze gefärbten Wolle mit einem anderen Farbstoff kann nur durch Verdrängung des ersteren vor sich gehen.

Wir müssen jedoch bemerken, daß wir bei der Untersuchung einer anderen Gruppe der Säurefarbstoffe auch eine andere Sättigungsgrenze gefunden haben. Da aber diese Versuchsreihe noch nicht ganz abgeschlossen ist, werden wir davon in einer anderen Mitteilung berichten.

5. Das „Molekulargewicht“ der Wollsubstanzen

Die obengefundene „Sättigungsgrenze“ der Wolle mit den Farbsäuren und Mineralsäuren 0,00088 Gramm-Äquiv. auf 1 g Wolle bezieht sich auf die lufttrocknen Wollmuster.¹⁾

Der Wassergehalt der nach unserer Methode gereinigten Wolle war ziemlich konstant, im Mittel $7 \pm 0,3\%$. Wenn man die „Sättigungsgrenze“ auf die Trockensubstanz der Wolle umrechnet, so erhält man die Zahl 0,00089 oder abgerundet 0,0009 Gramm-Äquiv. auf 1 g Wolle.

Wenn man eine Salzbildung zwischen Säuren und den basischen Gruppen der Wolle annimmt, so kann man aus dieser Sättigungsgrenze das mittlere Molekulargewicht der an der Salzbildung teilnehmenden Bestandteile der Wollsubstanz berechnen. Es wird

$$\frac{n}{0,0009} = \infty 1100 n$$

sein, wo $n = 1$ oder eine Zahl, die die mittlere Anzahl der basischen, zur Salzbildung fähigen Gruppierungen verschiedener Bestandteile der Wollsubstanz bedeutet.

Das ist natürlich kein „Molekulargewicht der Wolle“, da ja die Wollhaare nicht aus einer einheitlichen Substanz bestehen²⁾, und es ist auch kein Grund vorhanden anzunehmen, daß alle Moleküle basischer Natur in der Wolle gleiche Zusammensetzung und Konstitution besitzen; eher das Gegenteil.

Doch ist die fast genaue Übereinstimmung unserer Sättigungsgrenze mit der von K. Meyer gefundenen bemerkenswert. Wir haben ja mit verschiedenen Wollen, nach verschiedenen

¹⁾ Nach der lebenswürdigen Privatmitteilung von Prof. Dr. K. H. Meyer ist die von ihm gefundene Zahl 0,0008 auch auf die lufttrockne Wolle bezogen.

²⁾ Vgl. z. B. Theorie der Färbung von R. Haller in der „Enzyklopädie der textilchemischen Technologie“, herausgeg. von P. Heermann, Berlin 1930, S. 815.

Methoden gearbeitet und haben das gleiche Resultat bekommen. Man kann annehmen, daß alle Sorten Wolle (wenigstens der Merinowolle) diese Sättigungsgrenze zeigen werden, und daß folglich die mittlere Zusammensetzung dieser Wollsorten eine und dieselbe ist.

III. Mitteilung

Das Färben der Wolle mit Alkaliblau

(Experimenteller Teil von E. Wasiliewa)

In der Reihe der sauren Wollfarbstoffe bildet das Alkaliblau, wie bekannt, insofern eine Ausnahme, als es tierische Fasern aus einem schwach alkalischen Bade anfärbt, wobei zuerst eine trübe, schwach blaue Färbung entsteht, die sich erst durch ein saures Bad zum vollen Blau entwickelt.

Gewöhnlich stellt man sich diesen Prozeß so vor, daß Wolle aus dem schwach alkalischen Bade das fast farblose Natriumsalz des Alkaliblaus absorbiert, das dann auf der Faser bei der Behandlung mit einer Säure in die tiefgefärbte Farbsäure verwandelt wird.

Nach dieser Auffassung ist das Verhalten des Alkaliblaus gegen Wolle dem Verhalten aller anderen Säurefarbstoffe entgegengesetzt: während alle Säurefarbstoffe auf Wolle nur als freie Farbsäuren ziehen, nimmt sie das Alkaliblau als unzersetztes Salz auf.

Wir stellten uns zur Aufgabe, die Richtigkeit dieser Auffassung zu prüfen, indem wir dieselbe Untersuchungsmethode verwendeten, die wir für substantive Farbstoffe benutzt haben, d. h. das Färben der Wolle mit Ammoniumsalz des Farbstoffs, bzw. mit Natriumsalz unter Zusatz von Salmiak, und das Bestimmen des beim Kochen verflüchtigten Ammoniaks.

Wie bei den früheren Versuchen verwendeten wir auch hier Wollproben (lose Merinowolle), die von flüchtigen Basen durch Kochen mit destilliertem Wasser befreit wurden.

Das Ammoniumsalz des Alkaliblaus stellten wir selbst nach der gewöhnlichen Methode durch die Kondensation von Anilin mit Formaldehyd zum Methylenanilin, Verwandeln desselben in p-Diaminodiphenylmethan, weiter in Parafuchsin, Anilinblau und durch Sulfieren des letzteren mit Schwefelsäuremonohydrat dar.

Die trockne freie Sulfosäure wurde mit einem Überschuß der konz. Ammoniaklösung vermischt, auf dem Wasserbade verdampft und in einem Thermostaten bei 50° getrocknet.

Das so erhaltene Präparat war ein bronzefarbiges, in Wasser lösliches Pulver. Beim Glühen in einem Tiegel hinterläßt diese Substanz keinen Rückstand, sie enthält also keine anorganischen Verunreinigungen. Die wäßrigen Lösungen sind weder alkalisch (Probe mit dem Lackmuspapier), noch riechen sie nach Ammoniak. Beim Zusatz von Alkali wird dagegen Ammoniak entwickelt.

Um die Reinheit dieses Ammoniumsalzes zu prüfen, haben wir ihre Lösung mit einem Überschuß des Ätznatrons destilliert, wobei wir das Destillat in Salzsäure aufnahmen und die Menge des übergegangenen Ammoniaks durch das Titrieren bestimmten.

Es stellte sich heraus, daß dieses Präparat nur zu 41% aus dem Ammoniumsalz besteht.

Tabelle XI
Die Destillation des Farbstoffs mit Ätznatron

Nr. des Versuchs	Farbstofflösung ccm	Trockner Farbstoff g	Der theoretische Ammoniakgehalt g	Die Menge des abdestillierten NH ₃	
				g	% von der theoretischen Menge
1	50	0,10228	0,00278	0,00112	40,3
2	50	0,10228	0,00278	0,00114	41,0
3	50	0,10228	0,00278	0,00114	41,0
4	100	0,20446	0,00555	0,00284	42,1

Mittel 41,1

Das übrige ist freie Farbsäure.

Es ist anzunehmen, daß sich der Farbstoff trotz der Vorsichtsmaßregeln, die wir beim Trocknen anwendeten, teilweise unter Entwicklung des Ammoniaks zersetzte.

Wir haben es versucht, dieses Präparat durch Stehenlassen im Exsiccator in einer Ammoniakatmosphäre mit Ammoniak zu sättigen. In der Tat haben wir eine Substanz bekommen, die 130% der theoretischen Menge Ammoniak enthält. Sie färbte aber Wolle nicht blau, sondern grün an, und diese Färbung verwandelte sich sogar bei der Säurebehandlung nicht in die blaue.

Infolgedessen haben wir für unsere Versuche das 41prozent. Ammoniumsalz verwendet, nur haben wir meistens zu deren Lösung so viel Ammoniak zugesetzt, daß die Gesamtmenge desselben genau dem neutralen Ammoniumsalz entsprach.

Wie gesagt, wurden unsere Versuche ebenso wie früher mit Ammoniumsalzen des Benzopurpurins und des Diaminviolotts ausgeführt. Wir destillierten die Farbstofflösung mit Wolle so oft, bis kein Ammoniak im Destillat konstatiert werden konnte. Durch Auffangen des Destillats in Salzsäure und Titrieren bestimmten wir die Menge des beim Färben entwickelten Ammoniaks.

Parallel mit diesen Versuchen wurden auch Leerversuche der Destillation der Wolle mit reinem Wasser ausgeführt, zum Beweis, daß die Wolle selbst keine flüchtigen Basen entwickelte.

Außerdem haben wir probiert, auch jene Mengen Ammoniak zu bestimmen, die in der Flotte geblieben sind und die durch die Wolle absorbiert wurden.

Zu dem ersten Zwecke haben wir die ausgenutzte Flotte mit den Waschwässern vom Fasermuster vereinigt, mit Ätznatron alkalisch gemacht und destilliert. Doch haben wir in diesem Falle im Destillat nicht nur das Ammoniak aus dem im Bade gebliebenen Farbstoff erhalten, sondern auch alle flüchtigen Basen, die bei der Einwirkung des Ätznatrons auf die Wollhydrolyseprodukte erhalten werden konnten, und die während des Färbens in die Flotte übergegangen waren. Zur Eliminierung des dadurch entstehenden Fehlers wurde auch ein paralleler Versuch mit der Flotte ausgeführt, die nach dem Destillieren der Wolle mit Wasser ohne Farbstoff geblieben war. Die Destillation dieser Flotte mit Ätznatron gab uns eben die flüchtigen Basen aus den Wollhydrolyseprodukten, deren Menge von dem Ergebnis der vorstehenden Destillation subtrahiert wurde.

Endlich wurden beide Wollmuster, das gefärbte und das ungefärbte, zur Bestimmung des von der Wolle absorbierten Ammoniaks 15 Minuten mit kochender schwacher Salzsäure behandelt, gewaschen und ausgepreßt; die Waschwässer wurden mit der salzsauren Lösung vereinigt, filtriert und nach dem

Übersättigen mit Ätznatron destilliert. Beide Destillate wurden titriert und das eine Resultat von dem anderen subtrahiert.

Wegen der kleinen Mengen des in den Destillaten enthaltenen Ammoniaks haben wir überall zum Auffangen der Basen und zum Titrieren $n/20$ -Lösungen angewendet.

Die Ergebnisse dieser Versuche stellt Tab. XII dar.

Tabelle XII

Das Färben der Wolle mit dem Ammoniumsalz des Alkaliblaus
Gewicht des Wollmusters 5 g. Gewicht des Farbstoffs 0,10228 g.
Gesamtmenge des NH_3 in der Farbstofflösung 0,002776 g = 3,26 ccm
 $n/20$ -Lösung. Flottenlänge 80:1, d. h. 400 ccm. Das Volumen des
Destillats 200 ccm. Destillationsdauer $2\frac{1}{2}$ Stunden.

Nr. des Versuchs	Flotte	Gefunden NH_3									
		Beim Färben			Bei der Alkali-destill. d. Flotte		Auf d. Faser			Summe	
		ccm $n/20$ -Lösung	% von d. Flotten-gehalt		ccm $n/20$ -Lösung	% von d. Flotten-gehalt	ccm $n/20$ -Lösung	% von d. Flotten-gehalt		ccm $n/20$ -Lösung	% von d. Flotten-gehalt
1	Mit Farbstoff	1,96		0,98		1,26					
	Ohne „	0,00		0,60		0,83					
		1,96	60,12	0,38	11,66	0,93	28,53	3,27	100,3		
2	Mit Farbstoff	2,11		1,46		0,82					
	Ohne „	0,00		0,84		0,28					
		2,11	64,54	0,62	19,14	0,54	16,56	3,27	100,3		
3	Mit Farbstoff	2,09		1,44		0,47					
	Ohne „	0,00		0,57		0,18					
		2,09	64,08	0,87	26,70	0,29	8,90	3,25	99,69		

Die Bilanz des Ammoniaks stimmt ganz gut. Man sieht, daß 60—65% des im Farbstoff enthaltenen Ammoniaks beim Färben abdestilliert werden, die übrigen 35—40% verteilen sich zwischen der Flotte und der Wolle in verschiedenem Verhältnis, das wahrscheinlich von dem Grade des Auswaschens und Abpressens der Wolle abhängt.

Ogleich die von der Faser absorbierte Menge Ammoniak kleiner ist als die beim Färben abdestillierte, ist sie dennoch ziemlich groß. Doch haben wir bei den früheren Versuchen gefunden, daß die von den flüchtigen Basen befreite Wolle imstande ist, Ammoniak aus wässrigen Lösungen aufzunehmen.

Zur Bestimmung der Größe dieser Fähigkeit der Wolle bei den in diesem Falle verwendeten Konzentrationen wurden noch 4 Versuche des Kochens der Wolle mit wäßrigem Ammoniak ausgeführt, wobei die Konzentration des Ammoniaks jener entsprach, die in der Färbeflotte bei den Färbeversuchen verwendet worden ist. Es wurde dabei gefunden, daß die von Wolle absorbierte Ammoniakmenge gerade 10,8—23,1% der gesamten Wollmenge gleich ist.

Es liegt nahe anzunehmen, daß auch beim Färben das Ammoniak von der Wolle unabhängig von der Farbstoffsäure aufgenommen wird, und daß folglich Alkaliblau an Wolle nur sein Anion aus der Flotte abgibt.

Um diese Aufnahmefähigkeit der Wolle für Ammoniak zu verhindern, haben wir einige Wollmuster vorher mit Ammoniak gesättigt (vgl. S. 184 u. 186) und dann wieder wie früher gefärbt, mit der Bestimmung des abdestillierten und des in der Flotte bleibenden Ammoniaks. Parallel wurden auch Leerversuche gemacht. Nur dürfen wir bei diesen Versuchen die von der Wolle ohne Farbstoff abdestillierte Menge Ammoniak nicht von der beim Färben abdestillierten subtrahieren, da wir ja beim Färben in der Flotte selbst Ammoniak hatten, welches das Auswaschen und Abdestillieren des auf Wolle vorhandenen Ammoniaks verhinderte, beim Destillieren mit Wasser dagegen wurde dieses Auswaschen durch reines Wasser begünstigt. Zum Färben verwendeten wir das 41 prozent. Alkaliblau, ohne weiteren Zusatz von Ammoniak zum Färbebad.

Wie man sieht, wurde in diesem Falle nicht nur die gesamte Menge Ammoniak erhalten, die im Farbstoff enthalten war, sondern auch ein Teil des vorher von der Wolle absorbierten. Das stimmt mit unseren früheren Versuchen mit substantiven Farbstoffen vollkommen überein (vgl. S. 186).

Die oben gestellte Frage wurde somit in bezug auf das Ammoniumsalz des Alkaliblaus beantwortet: aus den Lösungen desselben nimmt Wolle nur das Anion auf.

Man mußte aber auch das Natriumsalz — den gewöhnlichen technischen Farbstoff untersuchen. Deswegen wurde versucht, die Färbeversuche mit diesem Natriumsalz in Gegenwart von Ammoniumchlorid auszuführen, wie sie früher mit substantiven Farbstoffen ausgeführt worden waren.

Tabelle XIII

Das Färben der mit Ammoniak gesättigten Wolle mit dem Ammoniumsalz des Alkaliblaus.

Gewicht des Wollmusters 5 g. Farbstoffmenge 0,10225 g. Ammoniakgehalt in 41 Prozent. Farbstoff. 0,001141 g = 1,34 cem n/20-Lösung. Alle anderen Bedingungen wie in der Tab. XII.

Nr. des Versuchs	Flotte	Gefunden NH ₃					
		Beim Färben		Bei der Alkalidestillation d. Flotte		Summe	
		cem der n/20-Lösung	% von d. Flottengehalt	cem der n/20-Lösung	% von d. Flottengehalt	cem der n/20-Lösung	% von d. Flottengehalt
1	Mit Farbstoff	0,72	58,78	2,68			
	Ohne „	0,22	16,42	1,98			
				0,73	54,48	1,45	108,2
2	Mit Farbstoff	1,11	82,88	5,50			
	Ohne „	0,48	35,8	5,14			
				0,36	26,86	1,47	109,7

In der Tab. XIV sind die Ergebnisse des ersten Versuches ausführlich, die der drei übrigen nur summarisch dargestellt.

Es ist klar, daß das Kation des Alkaliblaus beim Färben im Bade bleibt; es verdrängt Ammoniak aus dem Ammoniumchlorid. Wenn das Natriumsalz des Alkaliblaus von der Wolle als solches unzersetzt aufgenommen würde, so wäre keine Ammoniakentwicklung bemerkbar außer der, welche der Dissoziation des Ammoniumsalzes des Alkaliblaus entspricht, d. h. die Mengen des Ammoniaks in Destillaten beim Färben und bei den Leerversuchen würden gleich sein. Wir haben aber beim Färben immer mehr Ammoniak erhalten, als beim bloßen Kochen der Farbstofflösung mit Salmiak.

Es ist zu bemerken, daß die Menge des von der Wolle aufgenommenen Farbstoffanions mit der zunehmenden Konzentration der Flotte nach der absoluten Größe zunimmt, und im Verhältnis zu der gesamten Farbstoffmenge abnimmt, wie es übrigens schon von anderen Forschern früher festgestellt wurde.

Es ist interessant, daß schon bei 9% Farbstoff vom Gewicht der Wolle die Farbe derselben etwas zu bronzieren be-

Tabelle XIV
Das Färben der Wolle mit Natriumsalz des Alkaliblaus in Gegenwart von NH_4Cl

Nr. des Versuchs	Nr. der Destillation	Gewicht der Wolle in g	Genommen			Gefunden				Die von Wolle aufgenommene Farbstoffmenge			
			Farbstoff		NH_4Cl		ccm der n/20-HCl-Neutralisation des Destillats	Differenz zwischen den Färbvers. u. d. Leervers. ccm	NH_3 -Menge, die dem von Wolle aufgenommenen Farbstoff entspr. g	g	g-Aquiv.	% von genomm. Farbstoff	
			g	% von der Wolle	g	% von der Wolle							
1	1	3	0,216	9	0,05	1,86	5,63	—	—	—	—	—	—
	2	3	0,216	9	0,05	1,86	0,78	—	—	—	—	—	—
	3	3	0,216	9	0,05	1,86	0,58	—	—	—	—	—	—
	4	3	0,216	9	0,05	1,86	0,18	—	—	—	—	—	—
	5	3	0,216	9	0,05	1,86	0,00	—	—	—	—	—	—
	6	3	0,216	9	0,05	1,86	0,00	—	—	—	—	—	—
							7,13	—	—	—	—	—	—
								4,00	—	—	—	—	—
								0,22	—	—	—	—	—
								0,19	—	—	—	—	—
								0,00	—	—	—	—	—
								0,00	—	—	—	—	—
								0,00	—	—	—	—	—
								4,41	2,72	0,00226	0,0847	0,09018	31,75
2	1-6	1	1,0	100	0,15	15	20,98	—	—	—	—	—	—
	1-8	1	1,0	—	0,15	—	17,72	—	—	—	—	—	—
3	1-6	1	1,4	140	0,21	21	28,56	—	—	—	—	—	—
	1-8	1	1,4	—	0,21	—	24,48	—	—	—	—	—	—
								5,18	0,004305	0,16088	0,00025	—	11,5
								8,26	0,00271	0,1012	0,00016	—	10,12

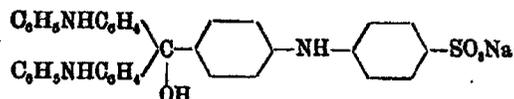
ginnt; bei 100 und 140% ist sie nicht blau, sondern vollkommen bronze und unterscheidet sich nicht von der Farbe des pulvrigen Farbstoffs.

Alle diese Versuche erlauben, wie uns scheint, den Schluß zu ziehen, daß das Alkaliblau, ebenso wie alle anderen Säurefarbstoffe, auf Wolle nur als freie Säure aufzieht, sogar in einer sogenannten „neutralen“ Lösung, die in Wirklichkeit, infolge der Anwesenheit von freiem Ammoniak (bzw. Ätznatron), schwach alkalisch ist. Das Kation des Farbstoffs bleibt im Bade, mit Ausnahme jener Menge, die von der Wolle unabhängig vom Anion absorbiert wird.

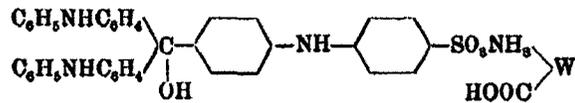
Nun entsteht die Frage: wodurch ist es zu erklären, daß gewöhnliche Ausfärbungen mit Alkaliblau nur schwach blau sind und daß zur vollen Entwicklung der Farbe ein saures Bad notwendig ist?

In dieser Beziehung haben wir die interessante Beobachtung gemacht, daß beim Färben der Wolle, die von flüchtigen Basen befreit war, mit dem Ammonium sowie mit dem Natriumsalz des Alkaliblaus, die Farbe von Anfang an intensiv blau ist und durch Einwirkung von Säuren nur sehr unbedeutend verändert wird. Dagegen zeigen die von flüchtigen Basen nicht befreiten, sondern in gewöhnlicher Weise gereinigten Wollmuster auch das gewöhnliche Verhalten gegen Alkaliblau: sie werden nur schwach und trübe gefärbt und entwickeln ihre Farbe erst beim Ansäuern.

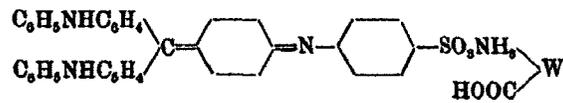
Folgende Erklärung dieser Erscheinungen scheint uns wahrscheinlich: beim Färben gewöhnlicher Wolle ist die Flotte, ebenso wie die Wolle selbst, etwas alkalisch infolge des Auftretens von Alkali in der Flotte und der Ausscheidung der basischen Wollhydrolyseprodukte. Noch alkalischer ist die Flotte und auch Wolle beim gewöhnlichen Färben in Gegenwart von Soda, Borax oder Natriumphosphat. Und die alkalische Reaktion bewirkt den Übergang aller Triphenylmethanfarbstoffe in die farblose Carbinolform. In dieser Form befindet sich Alkaliblau in der Flotte, sowie auf der Faser:



bzw.



Das nachfolgende saure Bad bewirkt die Dehydratation des Farbstoffs und seinen Übergang in die intensiv farbige chinoid Form:



Beim Färben der von flüchtigen Basen befreiten Wolle ist dagegen die Reaktion der Wolle von Anfang an neutral und vielleicht sogar schwach sauer infolge der Anwesenheit der Carboxylgruppen der Wolle. Deswegen zieht Alkaliblauf auf solche Wolle direkt in seiner chinoiden Form auf, und die Farbe ist schon beim Färben, auch ohne Ansäuern, genügend intensiv.

Mittteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Innsbruck

Über Paraoxyxylylsulfon

Von Josef Zehenter

(Eingegangen 25. März 1933)

Nachdem es gelungen war, aus Phenol und den Kresolen Oxysulfone in größeren Mengen und auf einfachem Wege durch Einwirkung von Schwefelsäure herzustellen¹⁾ und ihre Eigenschaften kennen zu lernen, schien es nicht uninteressant, auch die Bildung von Oxysulfonen aus den Xylenolen zu versuchen und ihr Verhalten festzustellen.

Von den sechs bekannten Xylenolen wurde zunächst das von der Gesellschaft für Teerverwertung in Duisburg-Meiderich gelieferte Paraxylenol untersucht, das als 2-Oxy-1,4-dimethylbenzol oder als 2,5-Dimethylphenol²⁾ bezeichnet wird; die Fabrik führt es als Xylenol $\text{CH}_3:\text{CH}_3:\text{OH} = 1:4:5$; das Präparat besaß die in der Literatur angegebenen Eigenschaften.

Bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Paraxylenol bildete sich neben Paraxylenolsulfosäure ein Oxysulfon. Ersterer kommt die Konstitution einer 2-Oxy-1,4-dimethylbenzolsulfosäure zu³⁾, die Stellung der Sulfogruppe konnte auf Grund der Arbeiten von Datta und Varma⁴⁾, die über den Ersatz dieser Gruppe durch die Nitrogruppe handeln, bei 5 unter Zugrundelegung von $\text{CH}_3:\text{CH}_3:\text{OH} = 1:4:2$ oder gleichbedeutend bei $\text{CH}_3:\text{CH}_3:\text{OH} = 1:4:5$ bei 2 angenommen werden, also stets in der Parastellung zur Hydroxylgruppe. Hier wurde der Eintritt der Sulfogruppe bei 5 angenommen.

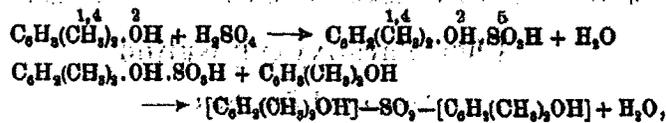
¹⁾ Ann. Chem. 172, 28 (1874); Monatsh. Chem. 33, 398 (1912); 37, 587 (1916); 40, 877 (1919); bzw. Sitzungsber. Wien. Akad. Wiss. (II b), 121, 41 (1912); 125, 353 (1916); 128, 125 (1919); Ges. Journ. 117, 233 (1927); 121, 223 (1929); 123, 276 (1929); 127, 263 (1930).

²⁾ Beilst. Hdb. d. org. Chem. 4. Aufl. VI. Bd. S. 494.

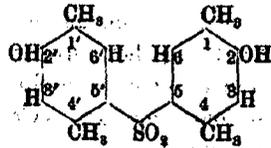
³⁾ Ebenda XI. Bd., 264.

⁴⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 41, 2039 (1919).

Unter der Voraussetzung, daß bei der Bildung der Oxy-sulfone zuerst die entsprechende Sulfosäure entsteht, aus der dann durch Einwirkung von noch vorhandenem Phenol unter Wasserabgabe der Übergang zum Oxysulfon stattfindet, gelten im vorliegenden Falle die Reaktionsgleichungen:



so daß für das gebildete Paraoxyxylylsulfon die Konstitution eines Bis[2-Oxy-1,4-dimethylbenzol]-5,5'-Sulfons anzunehmen ist.



Die Bezeichnung Paraoxyxylylsulfon wurde analog den früher kennen gelernten Oxysulfonen gewählt, das auch in seinen Eigenschaften in vieler Beziehung mit letzteren übereinstimmt, so z. B. im Krystallisationsvermögen, in der Schwerlöslichkeit im Wasser, im Verhalten zu Natriumcarbonat und metallischem Natrium, zu Brom und zu Schwefelsäure, welche unter geeigneten Bedingungen eine Sulfonsulfosäure lieferte. Kennzeichnend, wenn auch nicht geklärt, war für das Paraoxyxylylsulfon der verschiedene Schmelz- oder besser Zersetzungspunkt, den das aus Methyl- oder Äthylalkohol umkrystallisierte Sulfon gegenüber dem durch Fällung der alkoholischen Lösung mit Wasser erhaltenen zeigte.

Über die gleichzeitig neben dem Paraoxyxylylsulfon entstehende Paraxylenolsulfosäure sollen einige bis jetzt noch nicht bekannte Beobachtungen in einer eigenen Arbeit mitgeteilt werden.

Experimenteller Teil

Mitbearbeitet von Siegfried Mayr

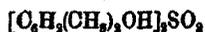
Durch eine Reihe von Versuchen wurde zunächst festgestellt, in welcher Weise konzentrierte oder rauchende Schwefelsäure, sowie ihre Menge, ferner die Temperatur, kürzeres oder

längeres Erhitzen die Ausbeute und Reinheit des Paraoxyxylylsulfons beeinflussten. Dabei ergaben sich als günstigste Bedingungen: Erhitzen von Paraxylenol mit konz. Schwefelsäure im Verhältnis 10:4 durch 1–2 Stunden auf 150–160° unter stetem Umrühren in einem weit- und kurzhalsigen Kolben, um den sich bildenden Wasserdämpfen leichtes Entweichen zu ermöglichen und die Bildung von zurückfließendem Kondenswasser zu verhindern. Bei schwachem Aufkochen bildete sich eine braune, sirupartige Masse, die gegen Ende des Prozesses zum Teil krystallinisch erstarrte. Beim Eingießen in Wasser schieden sich braune, undeutlich krystallinische Flocken ab, die nach längerem Stehen filtriert und bis zum Aufhören der sauren Reaktion mit Wasser gewaschen wurden. Im Filtrat befand sich die gebildete Paraxylenolsulfosäure, der Rückstand enthielt das neu gebildete Oxysulfon, unzersetztes Xylenol und geringe Mengen eines braunen Farbstoffs. Der getrocknete Rückstand wurde, allerdings unter geringen Verlusten, mit wenig Äther gewaschen; es hinterblieb eine fast weiße Masse aus einheitlich aussehenden Krystallen bestehend. Die Ausbeute war 80–60% des angewendeten Xylenols. Zur Reinigung des Oxysulfons wurden dreierlei Wege eingeschlagen: 1. Fällen der heißen alkoholischen Lösung mit heißem Wasser, wobei von letzterem nur so viel zugesetzt wurde, daß eine ganz geringe Trübung entstand, hierauf rasches Kühlen, es bildeten sich farblose, sägeartig angeordnete Krystallaggregate. Sie ergaben beim Trocknen im Vakuum und bei 120° keinen Gewichtsverlust, ihr Schmelzpunkt lag bei 278–280°. 2. Umkrystallisieren aus Methylalkohol, Bildung von Blättchen, Schmp. 254 bis 255°, beim Trocknen kein Gewichtsverlust. 3. Desgleichen aus Äthylalkohol, Blättchen, Schmp. 254–255°, beim Trocknen ohne Gewichtsabnahme. Die nach der Methode Dennstedt ausgeführten Analysen ergaben:

Zu 1: 0,1667, 0,2574 g Subst.: 0,3836, 0,5926 g CO₂, 0,0689, 0,1348 g H₂O, 0,1237, 0,1925 g BaSO₄.

Zu 2: 0,8372 g Subst.: 0,7740 g CO₂, 0,1702 g H₂O, 0,2556 g BaSO₄.

Zu 3: 0,2649 g Subst.: 0,6075 g CO₂, 0,1230 g H₂O, 0,1954 g BaSO₄.



Ber. C 62,70

H 5,92

Gef. „ 62,75, 62,79, 62,60, 62,55 „ 5,95, 5,86, 5,65, 5,20

Ber. S 10,48

Gef. S 10,20, 10,27, 10,40, 10,12

Von den Eigenschaften des Paraoxyxylylsulfons ist seine Schwerlöslichkeit in Wasser, seine Löslichkeit in Äther, Aceton, besonders aber in Methyl- und Äthylalkohol hervorzuheben. Beim längeren Erhitzen an der Luft fand bei 220—230° Zersetzung statt, die sich durch Rot-Schwarzfärbung und Auftreten eines phenolartigen Geruches zu erkennen gab. Dabei ergab sich, daß das durch Umkrystallisieren aus den Alkoholen gewonnene Sulfon sich früher und leichter zersetzte, als das durch Fällen mit Wasser abgeschiedene. Im luftverdünnten Raum (10—12 mm) erhitzt, bildete sich bei 220—230° ein nadelförmiges Sublimat, aus Paraxylol bestehend; im Hochvakuum (0,1 mm) entstand sowohl aus der aus Alkohol umkrystallisierten Substanz als aus der durch Wasser gefällten bei 180—190° ein aus kurzen Prismen bestehendes Sublimat mit dem Schmp. von 280—282°. Was den Schmelzpunkt (Zersetzungspunkt) des aus Methyl- oder Äthylalkohol umkrystallisierten Präparates betrifft, zeigte sich derselbe abhängig von der Raschheit der Temperatursteigerung; es wurde festgestellt, daß bei langsamer Steigerung (1° in 30 Sek.) bei 245° Sintern, bei 247—248° Meniskusbildung, bei schneller Steigerung (1° in 7 Sek.) ersteres bei 252°, letzteres bei 256—257° eintrat, Verschiedenheiten, die mit der Zersetzung der Substanz zusammenhängen dürften. Ferner ist die Tatsache erwähnenswert, nach der sich das bei 254—255° schmelzende Sulfon durch Lösen in Alkohol und Fällen mit Wasser in das bei 278—280° schmelzende umwandelte und umgekehrt, Vorgänge, die beliebige Wiederholung gestatteten. Auch das auf dem Umwege über das Acetylderivat des Paraoxyxylylsulfons durch Verseifung dargestellte Präparat zeigte die gleichen Erscheinungen. Prof. Dr. Ludwig Kofler ließ die Präparate mit seiner Mikroschmelzpunktapparatur prüfen und teilte folgendes mit:

1. „Die Schmelzpunktbestimmung des Sulfons aus Methylalkohol ergab bei langsamer Temperatursteigerung: ab 220° Entwicklung von Gasblasen und leichte Gelbfärbung, bei 240° Auftreten von Flüssigkeitströpfchen auf den Krystallen, welche bei 248° verschwinden. Bei rascher Steigerung die gleichen Erscheinungen, aber bei höherer Temperatur: 240° Gasentwicklung, Verschwinden der Krystalle bei 254—256°.

2. Das mit Wasser gefällte Präparat bildete bei langsamer Steigerung der Temperatur ab 230° ein krystallinisches Sublimat, ab 270° Ent-

wicklung von Gasblasen und Braunfärbung, bei 280° Zerfließen der Krystalle. Bei raschem Temperaturanstieg fast keine Gasentwicklung, Schmp. bei 282—284°.

8. Die Mikrosublimat¹⁾, erhalten aus dem Sulfon bei gewöhnlichem Druck oder im Vakuum, ergaben unter gleichzeitiger Braunfärbung je nach langsamer oder rascher Temperatursteigerung einen Schmp. von 280—284°.

Die krystalloptische Untersuchung, ausgeführt von Frau Dr. A. Kofler, ergab Übereinstimmung der auf verschiedenem Wege gewonnenen Krystalle des Paraoxyxylylsulfons.

„Sublimat: Einerseits sechseckige Blättchen mit dem Austritt einer optischen Achse etwas exzentrisch, Achsebene parallel der Symmetrieebene, optisch positiv, Dispersion $\rho > \nu$. Daneben rhomboidische Blättchen senkrecht zur optischen Normalen, Auslöschungsschleife 8°. Aus Lösungen in Methylalkohol vorwiegend die Blättchen senkrecht zur optischen Normalen. Brechungsindizes: $\alpha = 1,589$, $\beta = 1,642$, γ über 1,740. Die bei den Sublimaten gefundenen Brechungsindizes wurden an den aus Lösungen gewonnenen Krystallen kontrolliert und vollständig mit denen der letzteren übereinstimmend gefunden.“

Prof. Kofler glaubt aus seinen mit der Mikroschmelzpunktapparatur gemachten Beobachtungen und aus den krystalloptischen Bestimmungen den Schluß ziehen zu können, daß die Annahme von zwei Modifikationen des Paraoxyxylylsulfons nicht nötig ist, er erklärte die Verschiedenheit der Schmelzpunkte durch Spuren von Beimengungen der aus den Alkoholen erhaltenen Krystalle, welche die vorzeitige Zersetzung der Substanz begünstigen.

Eine möglicherweise vorliegende Polymerie kommt ebenfalls nicht in Betracht, Molekulargewichtsbestimmungen nach der Rastchen Methode mit den auf verschiedenem Wege dargestellten Präparaten lieferten annähernd dieselben Zahlen.

0,0231 g Subst. (durch Fällen mit Wasser erhalten) in 0,5148 g Campher: $d = 6^\circ$. — 0,0102 g Subst. (Krystalle aus Methylalkohol erhalten) in 0,1857 g Campher: $d = 10^\circ$.



Weiteres wurde an eine ähnliche Isomerie gedacht, wie beim Bebirin oder bei der Digitogensäure. Für das erstere fanden Scholtz²⁾, sowie Herzig und Hans Meyer³⁾, daß es aus äthylalkoholischer Lösung amorph mit einem Schmp. von

¹⁾ Ber. 29, 2054 (1896).

²⁾ Monatsh. Chem. 18, 895 (1897).

180°, aus methylalkoholischer krystallinisch mit dem Schmelzpunkt von 214° sich ausscheidet, für die letztere ergab sich nach Kiliani¹⁾ bei der Krystallisation aus Eisessig bzw. Äthylalkohol ein Schmp. von 210 bzw. 155°, wobei die Analysen in beiden Fällen dieselben Werte lieferten.

Faßt man die betreffe des Schmelz- oder richtiger Zersetzungspunktes gemachten Beobachtungen zusammen, so führten dieselben bis jetzt zu keiner endgültigen Aufklärung.

Von anderen Eigenschaften des Paraoxyxylylsulfons sind zu erwähnen, daß beim Kochen desselben mit wäßriger oder alkoholischer Kalilauge keine Abspaltung der Sulfongruppe stattfand, wohl aber geschah dies bei der Behandlung mit Salpetersäure; jedoch wurde ein gut charakterisiertes Nitroprodukt nicht erhalten.

1. Verhalten zu Natriumcarbonat

In Wasser verteiltes Sulfon wurde bis zur vollständigen Lösung unter Erwärmen mit festem Natriumcarbonat versetzt. Es schieden sich beim Erkalten in Wasser und Alkohol schwer lösliche Blättchen ab, die nach dem Trocknen bei 100° an Natrium ergaben:

0,1701, 0,1217 g Subst.: 0,0370, 0,0280 g Na₂SO₄.

C₁₀H₁₂O₄SNa Ber. Na 7,01 Gef. Na 7,04, 6,92

Aus der Analyse geht hervor, daß, wie bei allen bis jetzt bekannten Oxyulfonen durch Natriumcarbonat nur ein Hydroxylwasserstoff durch Natrium ersetzt wird.

2. Verhalten zu Natrium

In der alkoholischen Lösung des Sulfons wurde entsprechend dem Ersatz beider Hydroxylwasserstoffe metallisches Natrium gelöst und mit Äther im Überschusse versetzt. Es bildeten sich seidenglänzende Nadeln, die rasch abgesaugt und im Vakuum über Kalk getrocknet wurden; sie waren in Wasser leicht löslich, die Lösung reagierte alkalisch, durch Kohlendioxyd wurde das Ausgangsmaterial zurückgebildet.

0,2069 g vakuumtrockne Subst.: 0,0349 g Na₂SO₄.

C₁₀H₁₀O₄SN₂ Ber. Na 13,13 Gef. Na 13,28

¹⁾ Ber. 37, 1216 (1904).

Damit ist die von Annaheim¹⁾ angedeutete Möglichkeit, durch Einwirkung von metallischem Natrium beide Hydroxylwasserstoffatome der Oxysulfone zu ersetzen, auch hier zur Tatsache geworden, wie dies bereits beim 4,4'-Dioxydiphenylsulfon, beim α -m-Oxytolylsulfon und beim Oxyphenyl-Paraoxytolylsulfon gezeigt wurde.²⁾ Vielleicht läßt sich das eigentümliche Verhalten der Oxysulfone gegenüber Natriumcarbonat in wäßriger und gegen Natrium in alkoholischer Lösung durch eine Umlagerung erklären, zu deren Bestätigung entsprechende Versuche im Gange sind.

3. Verhalten zu Essigsäureanhydrid

Sulfon, mit der 20fachen Menge Anhydrid durch kurze Zeit gekocht und in Wasser gegossen, ergab ein krystallinisch erstarrendes Öl. Farblose Nadeln aus Alkohol; Schmelzpunkt 206—207°.

0,2394 g vakuumtr. Subst.: 0,5879 g CO₂, 0,1186 g H₂O, 0,1465 g BaSO₄.

C ₁₆ H ₁₆ O ₄ S(C ₂ H ₃ O) ₂	Ber. C 61,50	H 5,68	S 8,22
	Gef. „ 61,27	„ 5,48	„ 8,40

Es hat sich mithin ein Diacetyl-paraoxyxylylsulfon gebildet; das Monoacetylderivat würde für C 62,03, für H 5,79 und für S 9,21 verlangen.

4. Verhalten zu Benzoylchlorid

Das nach Schotten-Baumann dargestellte und aus Methylalkohol mehrmals umkrystallisierte Produkt bestand aus Prismen mit dem Schmp. 171—172°, es war leicht löslich in Aceton, Benzol, Essigsäure und Äther, schwer löslich in Methyl- und Äthylalkohol, unlöslich in Wasser.

3,232 mg Subst.: 3,294 mg CO₂, 1,474 mg H₂O. — 4,320 mg Subst.: 1,964 mg BaSO₄.

C ₁₆ H ₁₆ O ₄ S(C ₇ H ₅ O) ₂	Ber. C 70,00	H 5,10	S 6,28
	Gef. „ 69,98	„ 5,10	„ 6,24

Die Zahlen stimmen für Dibenzoylparaoxyxylylsulfon.

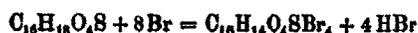
¹⁾ Ann. Chem. 172, 61 (1874).

²⁾ Dies. Journ. [2] 121, 225 (1929); 123, 281 (1929).

5. Verhalten zu Brom

a) Einwirkung von Brom auf die ätherische Lösung des Sulfons

In Äther verteiltes Sulfon wurde mit einer ätherischen Bromlösung versetzt, wobei Brom in einer der Gleichung



entsprechenden Menge zur Anwendung kam. Nach Verdunsten des Äthers sowie des Bromwasserstoffs und Auswaschen mit Wasser wurde der Rückstand aus Methylalkohol umkrystallisiert: Blättchen vom Schmp. 254°.

Eine Brom- und Schwefelbestimmung ergab:

0,2181 g Subst.: 0,1729 g AgBr. — 0,3159 g Subst.: 0,2567 g AgBr,
0,1606 g BaSO₄.

$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{SBr}_8$	Ber. Br 84,44	S 6,91
	Gef. „ 84,58, 84,58	„ 6,98

Es bildete sich hiermit unter den gegebenen Umständen ein Dibromparaoxyxylylsulfon.

b) Einwirkung von Bromwasser im Überschusse

Dabei entstand eine gelbe, flockige Masse, deren Filtrat reichliche Schwefelsäurereaktion gab; es trat Abspaltung der Sulfongruppe ein. Nach dem Umlösen aus Alkohol lieferten die gelben Flocken das bereits bekannte 3,5-Dibrom-2-oxy-1,4-dimethylbenzol vom Schmp. 79–80°. ¹⁾ Weiterer Zusatz von Brom zu diesem Körper erzeugte eine gelbe, schmierige Masse, die, aus Alkohol umkrystallisiert, hellgelbe Blättchen vom Schmp. 183–184° gab und 3,5,6-Tribrom-2-oxy-1,4-dimethylbenzol sein dürfte. ²⁾ Diese Ergebnisse stimmen mit den bei den anderen Oxysulfonen beobachteten überein, Einwirkung von Brom in ätherischer Lösung erzeugt Substitution im Kerne ohne Abspaltung der Sulfongruppe, diese tritt bei Anwendung von Bromwasser ein.

¹⁾ Beilst. Hdb. d. org. Chem., 4. Aufl. VI. Bd. S. 496; Jacobsen, Ber. 11, 27 (1878); Auwers, Ann. Chem. 302, 114 (1899).

²⁾ Beilst. Hdb. d. org. Chem. 4. Aufl. VI. Bd. S. 496.

6. Verhalten zu konz. Schwefelsäure

Mitbearbeitet von Otto Rippl

a) Bei gewöhnlicher Temperatur

Paraoxyxylylsulfon ging mit der 10fachen Menge Schwefelsäure nach öfterem Umschütteln in Lösung; beim Eingießen in Wasser fiel unzersetztes Sulfon aus. Das Filtrat wurde mit Bleicarbonat neutralisiert, das in Lösung befindliche Bleisalz mit Schwefelwasserstoff zersetzt und nach Entfernung des Bleisulfids im Vakuum eingeengt, es bildete sich ein Krystallbrei, der zu weiterer Reinigung in Wasser gelöst und mit konz. Salzsäure gefällt wurde. Farblose, nadelförmige Krystalle, die nach dem Absaugen und Trocknen einen Schmelzpunkt von 149—150° zeigten, wobei gleichzeitig Rotfärbung eintrat. Ihre wäßrige Lösung gab mit Ferrichlorid eine violette Färbung, die durch Alkohol dunkelbraun wurde. Die Analyse der hier vorliegenden Substanz und ihrer Salze lieferte Zahlen einer Paraoxyxylylsulfonmonosulfosäure entsprechend.

0,2431 g (im Vakuum über Natronkalk, dann über Schwefelsäure getrocknet) Subst.: 0,4426 g CO₂, 0,1046 g H₂O, 0,2909 g BaSO₄.

C ₁₆ H ₁₇ O ₄ S(SO ₃ H)	Ber. C 49,70	H 4,70	S 16,60
	Gef. „ 49,65	„ 4,82	„ 16,48

Natriumsalz, durch Neutralisieren mit Natriumcarbonat und Einengen im Vakuum erhalten. Weiße, verfilzte Nadeln.

0,0861 g (getrocknet bei 120°) Subst.: 0,0148 g Na₂SO₄.

C ₁₆ H ₁₇ O ₄ S(SO ₃ Na)	Ber. Na 5,63	Gef. Na 5,56
--	--------------	--------------

Barytsalz. Mit Bariumcarbonat erhalten, nadelförmige Krystalle.

0,1371 g lufttrockne Substanz verloren beim Trocknen bei 120° 0,0144 g H₂O und gaben 0,0814 g BaSO₄.

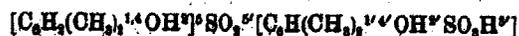
C ₁₆ H ₁₇ O ₄ S(SO ₃ ba) + 3H ₂ O	Ber. 3H ₂ O 10,64	Gef. 3H ₂ O 10,50
C ₁₆ H ₁₇ O ₄ S(SO ₃ ba)	Ber. Ba 15,13	Gef. Ba 15,05

Bleisalz, durch Neutralisieren der Säure mit Bleicarbonat gewonnen, nadelförmige Krystalle.

0,1671 g Subst. gab beim Trocknen bis 105° 0,0198 g H₂O ab, bei 180° trat Zersetzung ein, Rückstand 0,0439 g PbSO₄.

[C ₁₆ H ₁₇ O ₄ S(SO ₃ pb) + H ₂ O] + 4H ₂ O	Ber. 4H ₂ O 12,45	Gef. 4H ₂ O 11,85
C ₁₆ H ₁₇ O ₄ S(SO ₃ pb) + H ₂ O	Ber. Pb 20,44	Gef. Pb 20,37

Legt man die Erfahrung zugrunde, daß bei der Substitution der Phenole die Substituenten die o- oder p-Stelle zum Hydroxyl aufsuchen, so kann bei der Annahme, daß die Sulfogruppe in der Parastellung zum Hydroxyl eintritt, für die Sulfogruppe nur die Orthostellung zu demselben angenommen werden; es wird dann der hier vorliegenden Säure die Konstitutionsformel



zukommen.

b) Bei 100°

Es bildete sich die bereits bekannte Paraxylenolsulfosäure

7. Verhalten zu Methyljodid

Paraoxyxylylsulfon wurde in alkoholischer Lösung bei Gegenwart von Ätzkali mit Methyljodid am Rückflußkühler behandelt, worauf auf Zusatz von viel Wasser das Reaktionsprodukt zur Abscheidung kam. Nach dem Auswaschen, Trocknen und Umlösen aus Alkohol: nadelförmige Krystalle vom Schmp. 171°; es lieferte bei der Analyse Zahlen für ein Monomethylderivat.

0,1910 g Subst.: 0,4440 g CO₂, 0,1805 g H₂O, 0,1875 g BaSO₄.

C ₁₀ H ₁₁ O ₄ S(CH ₃)	Ber. C 68,70	H 6,29	S 10,02
Gef. „	68,40	„ 6,06	„ 9,88

Bemerkt werde, daß Methyljodid in einer Menge zur Verwendung kam, wie es für die Bildung eines Dimethylabkömmlings notwendig war.

8. Dimethylsulfat

lieferte ein Dimethylparaoxyxylylsulfon. Das Ausgangsmaterial wurde in 20prozent. Natronlauge gelöst, mit der doppelten Menge Dimethylsulfat versetzt, aufgekocht und die nach längerem Stehen gebildeten Krystalle abgesaugt, gewaschen und getrocknet. Prismatische Gebilde entstanden aus Alkohol, Schmelzpunkt 175°.

0,1776 g Subst.: 0,4217 g CO₂, 0,1029 g H₂O, 0,1284 g BaSO₄.

C ₁₀ H ₁₀ O ₄ S(CH ₃) ₂	Ber. C 64,62	H 6,64	S 9,59
Gef. „	64,75	„ 6,48	„ 9,54

9. Äthyljodid

lieferte unter denselben Bedingungen wie Methyljodid sowohl den Monoäthyl- wie den Diäthyläther. Das durch Wasser Erstabgeschiedene gab nach dem Umlösen aus Alkohol eine aus mikroskopisch kleinen haarförmigen Krystallen bestehende Masse mit dem Schmp. 142—143°, ihrer Zusammensetzung nach Diäthylparaoxyxylylsulfon.

0,2524 g Subst.: 0,6116 g CO₂, 0,1590 g H₂O, 0,1558 g BaSO₄.

C ₁₆ H ₁₆ O ₄ S(C ₂ H ₅) ₂	Ber. C 66,25	H 7,24	S 8,85
	Gef. „ 66,08	„ 7,01	„ 8,48

Aus dem Filtrat und den Waschwässern des Erstabgeschiedenen fielen, besonders nach längerem Stehen, weitere Mengen eines Körpers aus; mikroskopisch kleine Prismen, oft sternförmig gruppiert, Schmp. 200—201°.

Die Analyse stimmte für das Monoäthylderivat.

0,1739 g vakuumtrockne Subst.: 0,4079 g CO₂, 0,1059 g H₂O, 0,1200 g BaSO₄.

C ₁₆ H ₁₇ O ₄ S(C ₂ H ₅)	Ber. C 64,62	H 6,64	S 9,59
	Gef. „ 64,32	„ 6,85	„ 9,53

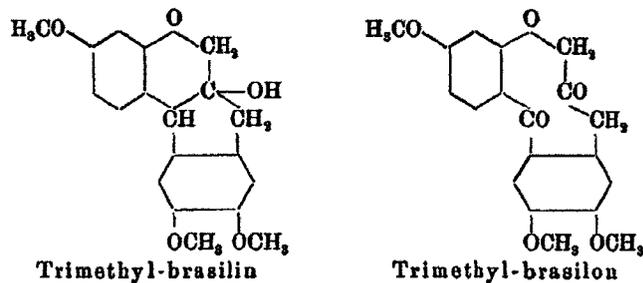
Zum Schlusse sei Herrn Prof. Dr. L. Kofler und seinen Mitarbeitern, sowie Frau Dr. A. Kofler für die ausgeführten Untersuchungen der beste Dank ausgedrückt.

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn

Trimethyl-brasilonol und seine Derivate**12. Mitteilung zur Brasilin- und Hämatoxylinfrage¹⁾**Von **P. Pfeiffer, R. Hilpert** und **P. Schneider**

(Eingegangen am 12. April 1938)

Der Trimethyläther des Brasilins, des färbenden Prinzips des Rotholzes, läßt sich leicht mit Chromsäure zum Trimethyl-brasilon oxydieren, wobei die ortho-Kondensation der beiden mittleren Ringe aufgehoben wird:



Da das Trimethyl-brasilon synthetisch zugänglich ist²⁾, so lag es nahe, von ihm aus eine Synthese des Trimethyl-brasilins selbst zu versuchen, indem man das Diketon mit Reduktionsmitteln verschiedenster Art behandelte. Daß die Verknüpfung der beiden Carbonylkohlenstoffatome des Trimethyl-brasilons prinzipiell möglich ist, zeigt seine Überführung mit Phenylhydrazin in Trimethyl-anhydrobrasilin, das seinerseits katalytisch zum Trimethyl-desoxybrasilin reduziert werden kann.

¹⁾ 11. Mitteilung: Pfeiffer, Breith u. Hoyer, dies. Journ. [2] 129, 31 [1931].

²⁾ Pfeiffer, Angern, Haack u. Willems, Ber. 61, 889 (1928); vgl. auch Perkin, Ray u. Robinson, Journ. chem. Soc., London 1928, 1504.

Wie nun vor einigen Jahren gezeigt werden konnte¹⁾, läßt sich Trimethyl-brasilon, $C_{19}H_{18}O_6$, mit Wasserstoff katalytisch zu einem Dihydrokörper, $C_{19}H_{20}O_6$, mit blauroter Halochromie reduzieren. Neben einer Verbindung mit tiefgrüner Halochromie und einer weiteren mit gelber Halochromie entsteht dieses Reduktionsprodukt auch beim Behandeln von Trimethyl-brasilon mit Magnesium und Eisessig.

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich vor allem mit der Aufklärung dieser Reduktionsprodukte; auch sollen in ihr einige Bromderivate der Verbindungen der Brasilinreihe beschrieben werden.

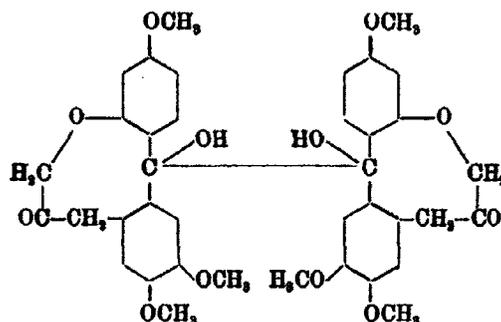
Zunächst seien kurz die relativ hochschmelzenden Reduktionsprodukte mit grüner und gelber Halochromie beschrieben; dann wird ausführlicher auf die Verbindung $C_{19}H_{20}O_6$ eingegangen, die besonders bemerkenswerte Eigenschaften besitzt und konstitutionell völlig aufgeklärt werden konnte.

Die Verbindung mit grüner Halochromie wird durch Kristallisation aus Pyridin in chemisch reiner Form erhalten. Ihr maximaler Schmelzpunkt liegt bei 277° .²⁾ Sie ist pyridinhaltig und löst sich in konz. Schwefelsäure zunächst tannengrün auf, doch schlägt die Farbe nach wenigen Minuten nach braun bis rot-braun um. Die Analyse der pyridinfreien Verbindung stimmt scharf auf die Formel $C_{19}H_{18}O_6$, so daß also bei ihrer Bildung pro Molekül Trimethylbrasilon 1 Atom Wasserstoff aufgenommen worden ist. Daraus folgt, daß die Formel verdoppelt werden muß und daß es sich bei diesem Reduktionsprodukt wahrscheinlich um eine pinakonartige Verbindung $C_{38}H_{38}O_{12}$ handelt. Mit dieser Auffassung stimmt überein, daß sich in ihr durch Acylieren zwei Hydroxyle (auf C_{38} berechnet) nachweisen lassen. Berücksichtigt man nun noch, daß bei der Oxydation der Verbindung Trimethyl-brasilon zurückgebildet wird, eine Umlagerung bei ihrer Entstehung also nicht stattgefunden hat, und daß die starke Halochromie mit konz. Schwefelsäure das Vorhandensein von Hydroxylgruppen an den die Phenylreste

¹⁾ Pfeiffer, Angern, Haack u. Willems, Ber. 61, 1923 (1928); vgl. auch Perkin, Ray u. Robinson, Journ. chem. Soc., London 1928, 1510.

²⁾ In der vorläufigen Mitteilung ist er zu 267° angegeben worden.

verknüpfenden Kohlenstoffatomen verlangt, so kommen wir für die Verbindung vom Schmp. 277° zu der Konstitutionsformel:



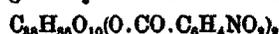
Wir wollen dieses Reduktionsprodukt als α -Trimethyl-brasilopinakon bezeichnen.

Das Reduktionsprodukt mit gelber Halochromie krystallisiert aus Methylalkohol in großen, durchsichtigen farblosen Prismen, aus Pyridin in pyridinhaltigen, bis $\frac{1}{2}$ cm langen, farblosen Krystallen. Der maximale Schmelzpunkt wurde zu 294° gefunden.¹⁾ Konz. Schwefelsäure löst zunächst hellgelb; in wenigen Minuten ist die Lösungsfarbe braun bis rotbraun.

Nach Analyse und Molekulargewicht ist diese Verbindung isomer mit α -Trimethyl-brasilopinakon, es kommt ihr also die Formel



zu. Auch sie enthält zwei Hydroxylgruppen, indem mit p-Nitrobenzoylchlorid das gut krystallisierte Nitrobenzoylderivat



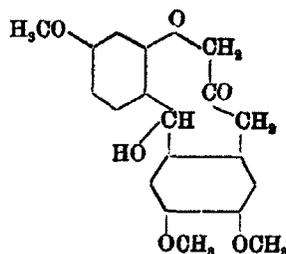
entsteht. Wir haben es also wieder mit einem Pinakon zu tun, dem β -Trimethyl-brasilopinakon. Da sich beim oxydativen Abbau Trimethyl-brasilon bildet, so muß die Verbindung nahe verwandt mit dem isomeren α -Trimethyl-brasilopinakon sein. Wahrscheinlich hat bei der Entstehung der β -Verbindung die pinakonartige Reduktion bei dem zwischen den beiden Methylengruppen befindlichen Carbonyl eingesetzt. Es würde sich so ohne weiteres die sehr schwache Halochromie der Verbindung erklären, da dann zwischen den substituierten Phenylresten

¹⁾ In der vorläufigen Mitteilung ist er zu 285° angegeben.

Carbonylgruppen und keine alkoholische Gruppen vorhanden wären.

Am meisten Interesse bietet das monomolekulare Reduktionsprodukt des Trimethyl-brasilons von der Formel $C_{19}H_{30}O_6$. Aus absolutem Alkohol umkrystallisiert bildet es farblose, prismatische Krystalle vom Schmp. $153,5^{\circ 1)}$; aus gewöhnlichem Alkohol krystallisiert es als Hydrat. Es löst sich in konz. Schwefelsäure mit bläulich-roter Farbe und blauem Ablauf.

Während in der ersten, vorläufigen Mitteilung dieses Reduktionsprodukt als ein unter Umlagerung entstandener zweiwertiger Alkohol betrachtet wurde, hat die nähere Untersuchung gezeigt, daß es aus dem Trimethyl-brasilon ohne jede Umlagerung durch einfache Reduktion der zwischen den substituierten Phenylresten befindlichen Carbonylgruppe zum sekundären Alkoholrest entsteht, ihm also die Formel

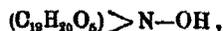


zukommt. Wir nennen die Verbindung im folgenden Trimethyl-brasilonol.

Daß im Trimethyl-brasilonol eine Hydroxylgruppe vorhanden ist, folgt aus der Existenz eines Monoacetyl- und eines Mono-p-nitrobenzoylderivates. Das Molekulargewicht des Monoacetylderivates (Schmp. 121°) ist in Übereinstimmung mit der monomolekularen Formel:



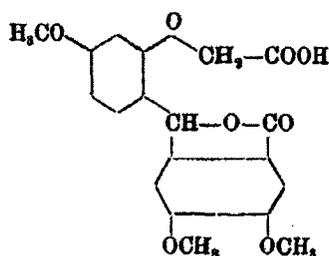
Das Vorliegen einer Carbonylgruppe ergibt sich aus der Bildung zweier Monoxime:



die wahrscheinlich stereoisomer zueinander sind. Die eine Form schmilzt bei 167° , die andere bei 114° .

¹⁾ In der vorläufigen Mitteilung zu $151-152^{\circ}$ angegeben.

Besonders beweisend aber für die aufgestellte Konstitutionsformel ist der Verlauf des oxydativen Abbaus. Indem der heterocyclische Ring oxydativ zwischen dem Carbonyl und der mit dem Brenzcatechinrest verbundenen Methylengruppe gesprengt wird, entsteht eine Lactonsäure der Formel $C_{10}H_{18}O_8$ vom Schmp. 226°, die, wie sich leicht zeigen ließ, die Konstitutionsformel:



besitzt. Sie wurde durch ihren Methylester (Schmp. 183°), ihren Äthylester (Schmp. 156°) und deren Monobromderivat (Schmp. 212°) scharf charakterisiert.

Die freie Carboxylgruppe folgt aus der Bildung eines Monoammoniumsalzes beim Überleiten von trockenem Ammoniak über die trockne Säure, ferner aus dem Verbrauch von Alkali bei der Titration in wäßrig-alkoholischer Lösung. Das Vorhandensein eines Lactonringes ergibt sich aus dem Verhalten der mit wäßrigem Alkali gekochten Säure bei der Rücktitration mit Salzsäure.

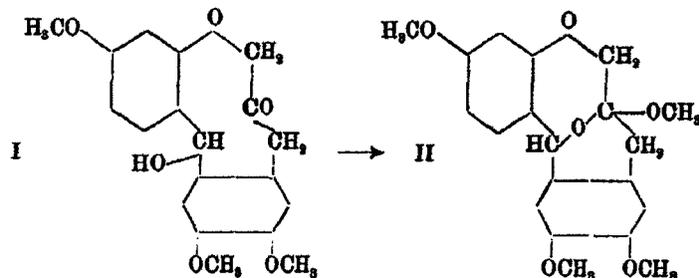
Das Gesamtkonstitutionsbild aber wird bewiesen durch die Identität der Abbausäure mit dem Lacton der Dihydrobrasilinsäure, deren Konstitutionsbestimmung und Synthese wir den Arbeiten von Perkin¹⁾ verdanken.

Die Identität der beiden Lactonsäuren erstreckt sich auf Krystallgestalt, Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt der Säuren selbst, wie auch auf Aussehen, Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt ihrer Methylester. Auch die Halochromieerscheinungen der beiden Säuren zeigen keine Unterschiede (vgl. hierzu den exper. Teil).

Einen zunächst unerwarteten Verlauf nahm die Methylierung des Trimethyl-brasilonols. Dieses Oxyketon löst sich in heißer

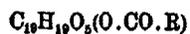
¹⁾ Perkin u. Robinson, Journ. chem. Soc., London 93, 514 (1908).

Lauge gut auf, wobei es als Oxyenol reagiert. Wird nun die alkalische Lösung mit Dimethylsulfat geschüttelt, so erhält man farblose, flache Nadeln eines Monomethyläthers von der Formel $C_{20}H_{33}O_6$, welcher bei $156-157^\circ$ schmilzt und sich mit Schwefelsäure wieder glatt in das Trimethyl-brasilonol zurückverwandeln läßt. Während nun das Trimethyl-brasilonol, entsprechend seiner Tendenz auch als Oxyenol zu reagieren, zwei aktive Wasserstoffatome besitzt (Methode Zerewitinoff), ist sein Methyläther gegen Methylmagnesiumjodid indifferent. Daraus folgt, daß wir ihm die Konstitutionsformel II zuerteilen

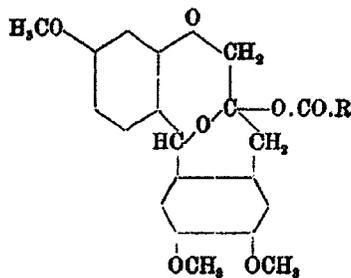


müssen, nach der ein Vollacetal vorliegt. Die Beziehungen zwischen dem Trimethyl-brasilonol und seinem Methyläther entsprechen also ganz den Beziehungen der Hexosen zu ihren Glucosiden.

Diese Parallele zwischen dem Trimethyl-brasilonol und den Zuckern geht so weit, daß auch die Acylderivate

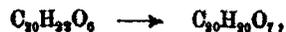


eine acetalartige Konstitution besitzen:



Das folgt aus der Tatsache, daß die Acetylverbindung der Reihe, entsprechend dem Verhalten des Methyläthers, keinen aktiven Wasserstoff besitzt.

Bei dem Versuch den Methyläther des Trimethyl-brasilonols mit Chromsäure oxydativ abzubauen, erhielten wir eine Verbindung $C_{30}H_{30}O_7$



die ebenfalls ohne aktiven Wasserstoff ist. Wahrscheinlich verläuft die Reaktion so, daß die dem Brenzcatechinrest benachbarte Methylengruppe zum Carbonyl oxydiert wird.

Fassen wir unsere Untersuchungen über Trimethyl-brasilon und Trimethyl-brasilonol mit früheren Arbeiten von Herzig, Perkin und Pfeiffer über die Brasilinreihe zusammen, so erhalten wir das interessante Ergebnis, daß man in dem heterocyclischen Neunerring, der im Trimethyl-brasilon und seinem Reduktionsprodukt vorhanden ist, auf drei verschiedene Weisen Brücken schlagen und so das ganze Molekül stabilisieren kann:

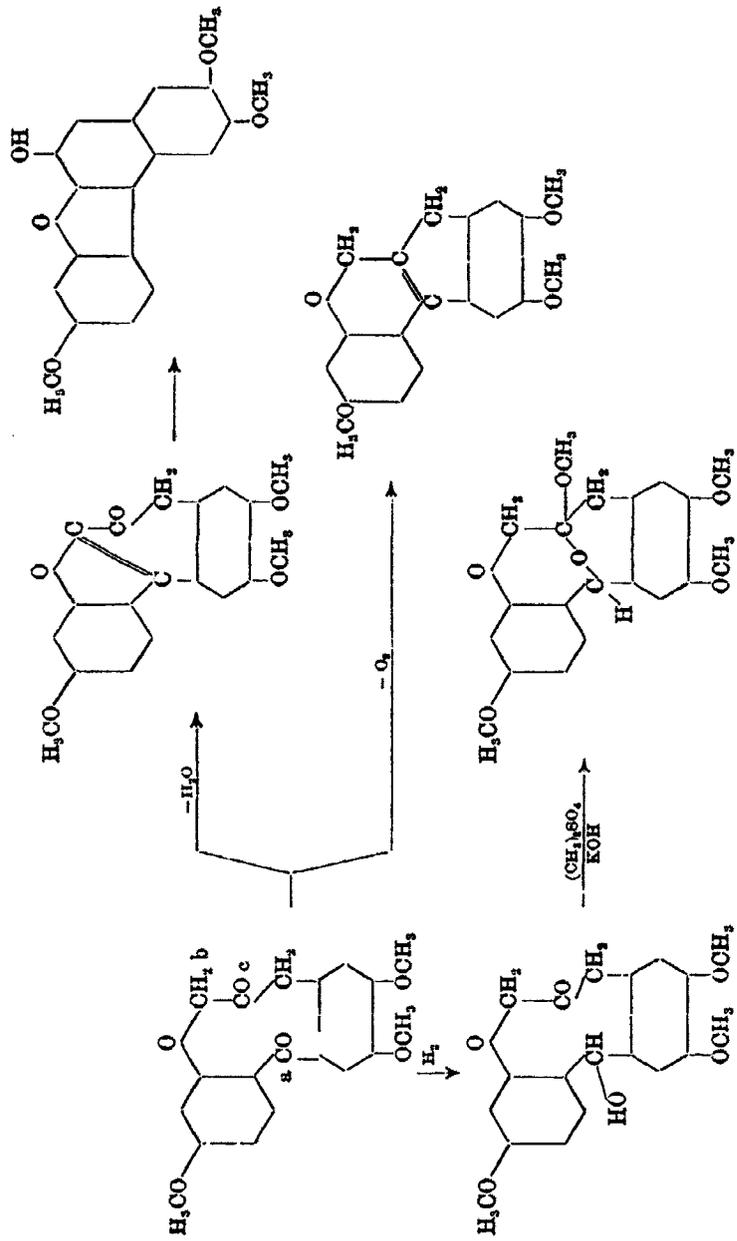
So besitzt Trimethyl-brasilon eine große Tendenz zwischen den Kohlenstoffatomen a und b (vgl. die Formeln auf der nächsten Seite) Wasser abzuspalten und an dieser Stelle eine Brücke zu bilden. Man kommt so zu einem Naphthalinderivat, an welches ein Cumaronring orthokondensiert angeschlossen ist.

Eine Brücke zwischen a und c erhält man bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf Trimethyl-brasilon. Es werden die beiden Sauerstoffatome herausgenommen und durch eine Äthylenbrücke ersetzt, so daß sich eine ortho-Kondensation zwischen einem Indenring und einem dehydrierten Chromanring herausbildet.

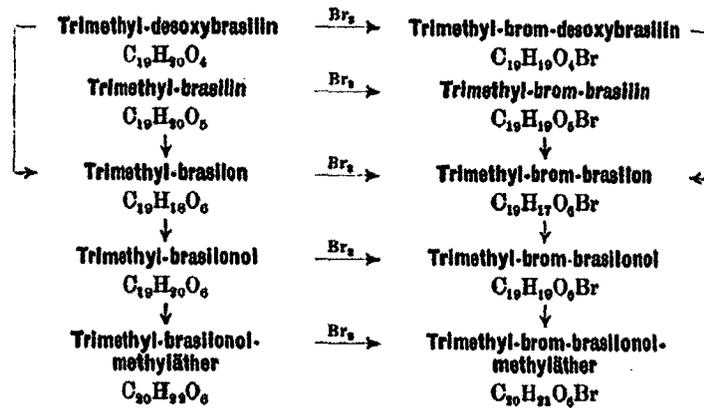
Wird schließlich Trimethyl-brasilon zum Trimethyl-brasilonol reduziert und das Reduktionsprodukt dann methyliert, so entsteht eine Sauerstoffbrücke zwischen den Kohlenstoffatomen a und c, also eine meta-Kondensation eines 7-gliedrigen und eines 5-gliedrigen heterocyclischen Rings.

In Formeln haben wir folgendes (vgl. nächste Seite):

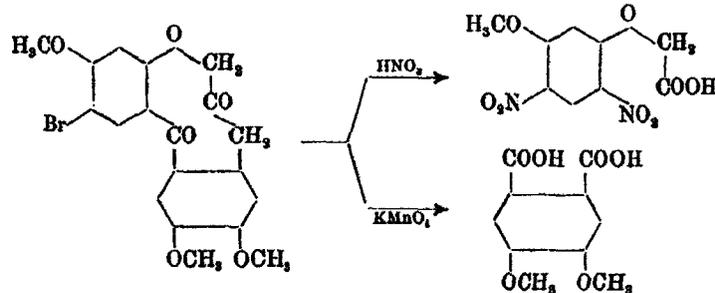
Bei der weiteren Untersuchung des Trimethyl-brasilonols stellte es sich heraus, daß sein Monobromderivat eine schöne grüne Halochromie zeigt, während sich der Grundkörper nur mit blau-violetter Farbe in konz. Schwefelsäure löst. Diese starke Farbvertiefung veranlaßte uns, die Stellung des Bromatoms im Trimethyl-brom-brasilonol zu bestimmen und auch andere Glieder der Brasilinreihe in ihre Bromderivate überzuführen. Es ergab sich so ein zusammenhängendes, ein-



deutiges System der Brasilinkörper und ihrer Bromderivate, das zunächst mitgeteilt sei:



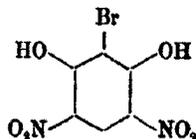
Zur Festlegung der Stellung des Bromatoms in diesen bromierten Verbindungen haben wir das Trimethyl-brom-brasilon, mit dem ja alle übrigen in genetischer Beziehung stehen, nach zwei verschiedenen Verfahren oxydativ abgebaut, einmal mit rauchender Salpetersäure, dann auch mit Kaliumpermanganat. Fügen wir das Bromatom von vornherein an der richtigen Stelle in das Trimethyl-brasilon-Molekül ein, so erhalten wir für das Ergebnis der Oxydation das folgende Bild:



Mit Kaliumpermanganat läßt sich also der Brenzcatechinrest in Form der Metahemipinsäure oxydativ heraus-schälen; die Säure wurde als solche und in Form des Äthyl-imids gefaßt. Da die Metahemipinsäure bromfrei auftritt, so kann also das Bromatom nicht im Brenzcatechinrest sitzen; auch die benachbarte Methylengruppe kommt als Substitutions-

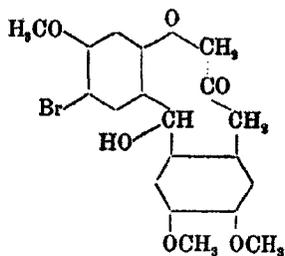
ort nicht in Betracht, da das Lacton der Dihydro-brasilin-säure, das Oxydationsprodukt des Trimethyl-brasilonols, dem diese Methylengruppe fehlt — sie ist zur CO-Gruppe aufoxydiert — ebenso leicht wie die übrigen Körper der Brasilinreihe in ein Monobromderivat übergeht.

Rauchende Salpetersäure gibt als faßbares Oxydationsprodukt die Dinitro-methoxy-phenoxyessigsäure, deren Konstitution eindeutig durch Synthese bewiesen werden konnte. Mit rauchender Bromwasserstoffsäure ließ sie sich zum Dinitrobromresorcin:



abbauen. Da nun nach dem Resultat des KMnO_4 -Abbaus das Bromatom des Trimethyl-brom-brasilons im Resorcinkern sitzen muß¹⁾, so ist es beim nitrierenden Abbau durch eine Nitrogruppe ersetzt worden; sonst hätte ja eine bromhaltige Phenoxyessigsäure entstehen müssen. Damit ergibt sich für das Trimethyl-brom-brasilon ohne weiteres die angegebene Konstitutionsformel.

Für das Trimethyl-brom-brasilonol, dessen Halochromie, wie schon oben erwähnt, tief grün ist, muß also die Formel:



angenommen werden. Die Vertiefung der Farbe der H_2SO_4 -Lösung des Trimethyl-brasilonols von blaviolett nach tief grün bei Einführung eines Bromatoms ist also durch die ortho-

¹⁾ Die benachbarte Methylengruppe kommt als Substitutionsstelle nicht in Betracht, da sie ja bei der Oxydation mit Salpetersäure unsubstituiert auftritt.

Stellung des Bromatoms zum Methoxyl des Resorcinkerns bedingt.

Versuchstell

A. Trimethyl-brasilonol und verwandte Substanzen (Hilpert)

1. Reduktion des Trimethyl-brasilons

Die katalytische Reduktion des Trimethyl-brasilons ist schon von Pfeiffer, Angern, Haack und Willems¹⁾ beschrieben worden. Das Hauptprodukt der Reaktion ist nach ihnen eine Verbindung $C_{19}H_{30}O_6$, die sie als eine Dioxyverbindung auffassen, die aber in Wirklichkeit ein Oxyketon ist, welches wir jetzt als Trimethyl-brasilonol bezeichnen. Den bisherigen Angaben haben wir nichts Neues hinzuzufügen.

Zur Reduktion des Trimethyl-brasilons mit Eisessig und Magnesium (vgl. auch Pfeiffer und Mitarbeiter, a. a. O.) fügt man zu einer Aufschlämmung von 5 g fein gepulvertem Trimethyl-brasilon in 150 ccm Benzol im Verlauf mehrerer Stunden dreimal je 1,1 g Magnesiumspäne, indem man gleichzeitig insgesamt etwa 50 ccm Eisessig hinzufießen läßt. Während der Reaktion wird das Gemisch heftig turbiniert und dafür gesorgt, daß die Temperatur nicht über 40° steigt. Nach Beendigung des Versuchs verdünnt man mit Wasser auf das doppelte Volumen, läßt 24 Stunden stehen und saugt den krystallinen Niederschlag ab. Ausbeute etwa 2 g. Kocht man das bei 100° getrocknete Reaktionsprodukt mit reinem Benzol aus, so hinterbleibt rohes α -Trimethyl-brasilopinakon (grüne Halochromie; Ausbeute etwa 0,3 g). Das benzolische Filtrat hinterläßt beim Verdunsten auf dem Wasserbad, dann im Vakuum, einen zum großen Teil krystallinen Rückstand, der mit ganz wenig Benzol gewaschen, getrocknet und in Alkohol gelöst wird. Die alkoholische Lösung wird mit Tierkohle gekocht und dann mit verdünnter Natronlauge versetzt. Aus der NaOH-haltigen Lösung scheidet sich über Nacht rohes β -Trimethyl-brasilopinakon aus (hellgelbe Halochromie), dessen Filtrat beim Ansäuern mit Salzsäure einen durch etwas Isobrasileinsalz rotgefärbten Niederschlag von rohem Trimethyl-brasilonol gibt (blaurote Halochromie). Die Aus-

¹⁾ Ber. 61, 1928 (1928).

beuten an den einzelnen Reduktionsprodukten sind sehr wechselnd.

2. α -Trimethyl-brasil-pinakon

Man digeriert das Rohprodukt mit etwas warmen Alkohol, filtriert, löst den Rückstand in wenig heißem Pyridin, setzt etwas Tierkohle hinzu, kocht auf, filtriert und läßt das Filtrat auskrystallisieren. Glänzende, farblose Prismen, die pyridinhaltig sind. Sie sintern bei etwa 150° unter Abgabe von Pyridin und schmelzen dann unter Braunfärbung scharf bei 277°. Löslich in heißem Pyridin und in Eisessig, unlöslich in Benzol, Ligroin, Petroläther und Natronlauge. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist zunächst tannengrün gefärbt (hellgrüner Ablauf); nach einigen Minuten geht die Farbe über dunkelbraun in rotbraun über. Die Verbindung gibt kein Oxim.

Bei 70° getrocknete Substanz.

4,696 mg Subst.: 11,705 mg CO₂, 2,310 mg H₂O. — 0,1106 mg Subst. verloren bei 107° im Vakuum 0,0210 g Pyridin.

C ₂₈ H ₁₆ O ₁₂ , 2C ₅ H ₅ N	Ber. C 68,25	H 5,73	Pyridin 18,71
	Gef. „ 67,98	„ 5,50	„ 19,00

Bei 107° u. 12 mm Druck getrocknete Substanz.

4,881, 5,662 mg Subst.: 11,900, 13,790 mg CO₂, 2,43, 2,91 mg H₂O.

C ₂₈ H ₁₆ O ₁₂	Ber. C 66,47	H 5,58
	Gef. „ 66,49, 66,42	„ 5,57, 5,75

m-Nitrobenzoylderivat. Man gibt zu einer Lösung von 100 mg Substanz in 8 ccm Pyridin 100 mg m-Nitrobenzoylchlorid, kocht 3 Stunden lang, schüttelt mit verdünntem Ammoniak durch und filtriert den Niederschlag. Die Verbindung ließ sich nicht umkrystallisieren. Weißes Pulver, das bei 80° getrocknet wurde.

5,842 mg Subst.: 0,142 ccm N (18°, 743 mm).

C ₂₂ H ₁₄ O ₁₀ N ₂	Ber. N 2,84	Gef. N 2,79
--	-------------	-------------

p-Nitrobenzoylderivat. Eine Lösung von 200 mg Substanz in wenig Pyridin wird nach Zugabe von 200 mg p-Nitrobenzoylchlorid 5 Stunden lang bis fast zum Sieden erhitzt. Man gießt die Reaktionsflüssigkeit in Eiswasser, setzt wäßriges Ammoniak hinzu und filtriert den Niederschlag. Dann löst man in wenig Pyridin, versetzt mit dem gleichen Volumen

Methylalkohol und so viel Wasser, daß gerade eine Trübung entsteht, und erwärmt, bis die Flüssigkeit klar geworden ist. Nach einigen Tagen haben sich große, pyramidenförmige, gelbliche Spieße abgeschieden, die noch einmal aus Pyridin + Alkohol umkrystallisiert werden.

Die Verbindung schmilzt unter vorhergehendem Sintern bei 190° und ist pyridinhaltig. Die Analyse wurde mit einem Produkt durchgeführt, welches mehrere Tage lang im Vakuum neben konz. Schwefelsäure aufbewahrt worden war.

4,522 mg Subst.: 0,108 ccm N (20°, 750 mm).

$C_{23}H_{44}O_{16}N_2$ Ber. N 2,84 Gef. N 2,62

Oxydationsversuch. Man versetzt eine Lösung von 400 mg Subst. in der eben notwendigen Menge Eisessig mit 200 mg Chromsäure, gelöst in etwas Wasser, und erwärmt 1 Stunde lang auf dem Wasserbad auf etwa 70°. Dann verdünnt man die grüne Lösung mit Wasser, filtriert den gelben Niederschlag ab und krystallisiert ihn aus Alkohol und dann aus Eisessig um. Ausbeute etwa 100 mg. Das Oxydationsprodukt ist nach Krystallgestalt, Schmp. (184°), Mischschmelzpunkt (mit Trimethyl-brasilon vom Schmp. 186°), Art des Schmelzens und Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure (orange-rote Halochromie) identisch mit Trimethyl-brasilon.

3. β -Trimethyl-brasilopinakon

Man löst das Rohprodukt (vgl. unter 1) in möglichst wenig Alkohol, fügt zu der heißen Lösung einen großen Überschuß an verdünnter Natronlauge, filtriert den Niederschlag ab und krystallisiert ihn nach dem Waschen mit alkalihaltigem und reinem Wasser aus Methylalkohol um. Große, durchsichtige, farblose Prismen, die bei 292° braun werden und bei 294° u. Zers. schmelzen. Löslich in Pyridin, heißem Alkohol und heißem Benzol. Konz. Schwefelsäure löst zunächst hellgelb; in wenigen Minuten ist die Lösungsfarbe braun bis rotbraun. Es ließ sich kein Oxim darstellen.

Trocknen zur Analyse bei 107° im Vakuum.

4,823, 4,878 mg Subst.: 11,700, 11,800 mg CO₂, 2,48, 2,50 mg H₂O.

$C_{28}H_{38}O_{13}$	Ber. C 66,47	H 5,58
	Gef. „ 66,16, 65,97	„ 5,75, 5,73

2,662 mg Subst. in 28,25 mg Campher: $\Delta t = 5,8^\circ$.

Ber. Mol.-Gew. 686 Gef. Mol.-Gew. 712

Aus heißem Pyridin krystallisiert die Verbindung mit 4 Mol. Pyridin. Bis $\frac{1}{2}$ cm große, farblose Krystalle, die zwei Stunden lang bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet werden.

0,3120 g Subst. gaben bei 150° 0,0960 g Pyridin ab.

$C_{28}H_{28}O_{12}$, $4C_6H_5N$ Ber. Pyridin 81,47 Gef. Pyridin 80,77

Acetylderivat. Eine Lösung von 200 mg Substanz in 5 ccm Essigsäureanhydrid wird nach Zusatz von 500 mg wasserfreiem Natriumacetat 3 Stunden lang zum schwachen Sieden erhitzt. Dann gießt man in Wasser, schüttelt gut mit Sodälösung durch und filtriert ab. Aus Methylalkohol: Farblose, stäbchenförmige Krystalle, die bei 298° schmelzen und mit dem Ausgangsmaterial eine starke Depression geben. Die Halochromie entspricht der des Grundkörpers.

4,781 mg Subst.: 11,465 mg CO_2 , 2,40 mg H_2O .

$C_{12}H_{12}O_{14}$ Ber. C 65,45 H 5,49
Gef. „ 65,40 „ 5,63

In geschmolzenem Campher wurde das Molekulargewicht zu 725 gefunden; der theoretische Wert ist 772.

p-Nitrobenzoylderivat. Man erwärmt eine Lösung von 500 mg Substanz in 5 ccm Pyridin nach Zusatz von 1 g p-Nitrobenzoylchlorid 3 Stunden lang auf dem Wasserbad. Dann gießt man in ammoniakalisches Wasser, schüttelt $\frac{1}{2}$ Stunde lang gut durch, filtriert und zieht den Rückstand mit siedendem Alkohol aus. Durch Lösen in Pyridin, Kochen der Lösung mit Tierkohle, Wiederausfällen mit Alkohol und Umkrystallisieren aus reinem Pyridin erhält man farblose, rhombische Blättchen mit etwas abgerundeten Seitenkanten. Die Verbindung beginnt bei 300° braun zu werden und sich zu zersetzen. Eine Mischprobe mit dem Ausgangsmaterial gab starke Depression.

Trocknen zur Analyse im Vakuum bei 107° .

4,421 mg Subst.: 10,320 mg CO_2 , 1,82 mg H_2O . — 5,510 mg Subst.: 0,145 ccm N (18° , 746 mm).

$C_{22}H_{22}O_{12}N_2$ Ber. C 63,41 H 4,50 N 2,84
Gef. „ 63,66 „ 4,61 „ 3,03

Oxydationsversuch. Man erwärmt die Lösung von 1 g Substanz in 15 ccm Eisessig auf 70° und gibt in Portionen

eine wäßrige Lösung von 0,6 g Chromsäure hinzu. Dann läßt man $\frac{1}{2}$ Stunde lang bei 70° stehen, verdünnt mit Wasser auf 100 ccm, filtriert ab und krystallisiert das Rohprodukt (Ausbeute 600 mg) aus Alkohol, und dann aus Eisessig um. Ausbeute an reinem Oxydationsprodukt 500 mg. Nach Schmelzpunkt (186°), Mischschmelzpunkt, Art des Schmelzens, Aussehen der Krystalle und Halochromie ist die Verbindung identisch mit Trimethyl-brasilon. Auch geht die Identität aus der Tatsache hervor, daß bei der Reduktion mit Magnesium und Eisessig Trimethyl-brasilonol vom Schmp. 152° (blaurote Halochromie) entsteht.

4,620 mg Subst.: 11,265 mg CO_2 , 2,28 mg H_2O .

$\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{O}_6$	Ber. C 66,67	H 5,30
Gef. „	66,50	„ 5,64

4. Trimethyl-brasilonol

Man kocht das Rohprodukt aus 5 g Trimethyl-brasilon (vgl. unter 1) einige Zeit mit 100 ccm 2 n-Natronlauge, filtriert heiß vom ungelösten Teil a ab, läßt die alkalische Lösung 1 Tag stehen, filtriert von dem etwas gelb gefärbten Niederschlag b ab und kocht den Teil a noch einmal mit der Mutterlauge aus. Man filtriert wiederum, gibt die Krystalle b zum Filtrat, säuert schwach mit Salzsäure an, saugt den Niederschlag ab und krystallisiert ihn einmal aus 96 prozent. und zweimal aus 100 prozent. Alkohol um. Aus gewöhnlichem Alkohol krystallisiert die Verbindung wasserhaltig. Aus absolutem Alkohol erhält man farblose, prismatische Krystalle, die wasserfrei sind und scharf bei $153,5^\circ$ schmelzen. In der Hitze gut löslich in Benzol, Toluol, Alkohol, Eisessig und Natronlauge; auch löslich in kaltem Pyridin. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist im durchfallenden Licht bläulich rot mit rein blauem Ablauf, im auffallenden Licht weinrot.

4,643 mg wasserfreie Subst.: 11,285 mg CO_2 , 2,43 mg H_2O . —
3,439 mg wasserfreie Subst. 6,945 mg AgJ (Zeißbestimmung).

$\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{O}_6$	Ber. C 66,28	H 5,84	OCH_3 27,08
Gef. „	66,29	„ 5,86	„ 26,68

0,1118 g Subst. gaben bei der Bestimmung des aktiven Wasserstoffs 15,10 ccm CH_4 ($24,5^\circ$, 758 mm).

2 aktive H-Atome Ber. H 0,58 Gef. H 0,55

Acetylderivat. Eine Lösung von 500 mg Oxyketon in 5 ccm Essigsäureanhydrid wird nach Zusatz von 1 g wasserfreiem Natriumacetat 3 Stunden lang auf dem Wasserbad erhitzt. Dann wird die dunkel gefärbte Flüssigkeit mit 5 ccm Eisessig verdünnt und in 100 ccm Eiswasser gegossen. Nach eintägigem Stehen wird der Niederschlag abgesaugt und mehrfach aus absolutem Alkohol, zunächst unter Zusatz von etwas Tierkohle, umkrystallisiert. Farblose, durchsichtige, prismatische Nadeln vom Schmp. 121°. Ausbeute 400 mg. Die Halochromie entspricht der des Oxyketons.

Trocknen zur Analyse im Vakuum neben Chlorcalcium.

4,820 mg Subst.: 11,545 mg CO₂, 2,46 mg H₂O.

C ₁₁ H ₂₂ O ₇	Ber. C 65,28	H 5,73
	Gef. „ 65,38	„ 5,71

0,2913 g Subst. gaben bei der Bestimmung des aktiven Wasserstoffs 2,85 ccm CH₄ (17°, 757 mm).

1 aktives H-Atom Ber. H 0,26 Gef. H 0,04

0,460, 0,269 mg Subst. in 4,81, 3,26 mg Campher: Δt = 9,1, 8,6°.

Ber. Mol.-Gew. 386 Gef. Mol.-Gew. 414, 384.

p-Nitrobenzoylderivat. Man erhitzt eine Lösung von 1 g Oxyketon in wenig Pyridin nach Zugabe von 1 g p-Nitrobenzoylchlorid zu gelindem Sieden, gießt das Reaktionsgemisch in Eiswasser, setzt wäßriges Ammoniak hinzu, schüttelt 1 Stde. lang gut durch und filtriert den Niederschlag ab. Zur Reinigung löst man in Benzol, kocht die Benzollösung mit Tierkohle, filtriert, fügt zum Filtrat Petroläther bis zur Trübung und läßt zur Krystallisation stehen. Aus Benzol umkrystallisiert: Fast farblose Nadeln, die nach vorhergehendem Sintern bei 104° schmelzen. Ausbeute etwa 80% d. Th. Die Halochromie entspricht der des Oxyketons.

Trocknen zur Analyse im Vakuum neben Schwefelsäure.

4,712 mg Subst.: 0,120 ccm N (19°, 754 mm).

C ₂₀ H ₂₃ O ₉ N	Ber. N 2,84	Gef. N 2,95
--	-------------	-------------

Oxime. Man versetzt eine Lösung von 300 mg Substanz in absolutem Alkohol mit 1 g wasserfreiem Natriumacetat und einer alkoholischen Lösung von 200 mg salzsaurem Hydroxylamin, und kocht das Reaktionsgemisch 3 Stunden lang am Rückflußkühler. Verdünnt man dann mit 300 ccm Wasser, so fällt

ein mikrokristalliner Niederschlag aus a), der zur Reinigung aus Benzol und dann aus reinem Methylalkohol umkristallisiert wird. Schöne, farblose Nadeln, die bei 167° schmelzen (bei 165° Erweichung). Leicht löslich in Alkohol und wäßrigen Alkalien. Die Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure ist rosarot mit rosarotem Ablauf. Wir bezeichnen dieses Oxim als α -Oxim.

4,578 mg Subst.: 10,590 mg CO₂, 2,38 mg H₂O. — 8,180, 6,970 mg Subst.: 0,108, 0,287 ccm N (25, 18°, 766, 754 mm).

C ₁₀ H ₂₁ O ₆ N	Ber. C 63,51	H 5,98	N 3,90
	Gef. „ 63,09	„ 5,82	„ 3,80, 3,96

Aus dem Filtrat des Niederschlags a) fallen nach einigen Tagen schön ausgebildete, nadelförmige Krystalle aus, die nach dem Umkristallisieren aus Methylalkohol bei 114° (bei 112° Erweichung) schmelzen. Es liegt hier ein isomeres Oxim vor (β -Oxim), welches ebenso wie das α -Oxim in wäßrigem Alkali gut löslich ist; die Halochromieerscheinungen von α - und β -Oxim stimmen ebenfalls überein.

5,927 mg Subst.: 0,192 ccm N (20°, 750 mm).

C ₁₀ H ₂₁ O ₆ N	Ber. N 3,90	Gef. N 3,76
--	-------------	-------------

Beide Oxime lassen sich durch Kochen ihrer alkoholischen Lösungen mit verdünnter Salzsäure leicht zum Trimethyl-brasilonol verseifen, welches, gleichgültig ob es aus dem α - oder dem β -Oxim gewonnen ist, bei 153° schmilzt.

5. Oxydativer Abbau des Trimethyl-brasilonols

a) Darstellung der Oxydationssäure

Man kühlt eine Lösung von 1 g Oxyketon in 5 ccm Eisessig auf 10° ab und gibt tropfenweise eine Lösung von 0,75 g Chromsäure in 0,5 ccm Wasser + 3 ccm Eisessig hinzu, wobei die Temperatur nicht über 30° steigen soll. Es entsteht so eine klare, braunrote Lösung, aus der sich nach mehreren Stunden ein fein kristallinisches, mehliges Pulver ausscheidet. Bei wiederholtem Umkristallisieren des Pulvers aus Eisessig erhält man farblose, feinste Nadelchen vom Schmp. 226°. Ausbeute an reiner Oxydationssäure etwa 400 mg. Sie löst sich in konz. Schwefelsäure mit rotoranger Farbe, die langsam in braunrot, braungelb, gelb und dann in fast farblos übergeht. Sie löst sich auch leicht in wäßrigem Ammoniak und läßt sich

aus ammoniakalischer Lösung mit Mineralsäuren wieder unverändert ausfällen.

Zur Analyse trocknen bei 80°.

4,518 mg Subst.: 10,045 mg CO₂, 1,98 mg H₂O.

C ₁₀ H ₁₂ O ₈	Ber. C 60,96	H 4,85
	Gef. „ 60,64	„ 4,90

b) Verhalten der Oxydationssäure gegen Ammoniak und Kalilauge

Leitet man über 0,1925 g Oxydationssäure bis zur Gewichtskonstanz trocknes Ammoniak und dann trockne Luft, so findet eine Gewichtszunahme von 0,0086 g statt; 0,1442 g Substanz gaben mit Ammoniak eine Gewichtszunahme von 0,0062 g NH₃. Falls eine Monocarbonsäure vorliegt, müßte im ersteren Falle die Zunahme 0,0087 g, im letzteren Falle 0,0065 g betragen.

Für das Vorliegen einer Monocarbonsäure spricht auch die Titration mit Kalilauge ($T = 2,632$). Die Substanz wurde in Alkohol gelöst und dann mit dem doppelten Volumen Wasser in feinsten Form wieder ausgefällt. Indicator bei der Titration Phenolphthalein.

0,1804 g Säure brauchten zur Neutralisation 10,40 ccm KOH = 27,37 mg KOH.

0,1766 g Säure brauchten zur Neutralisation 10,17 ccm KOH = 26,77 mg KOH.

Bei Annahme einer Carboxylgruppe wären im ersteren Falle 27,01 mg, im letzteren Falle 26,44 mg KOH erforderlich gewesen.

Daß außer der Carboxylgruppe in der Abbausäure noch eine Lactongruppe vorhanden ist, zeigt der folgende Versuch: 0,2060 g Abbausäure wurden in alkoholischer Lösung mit 20 ccm Natronlauge ($T = 4,008$) versetzt; dann wurde 10 Minuten lang zum Sieden erhitzt und die noch heiße Lösung mit $n/10$ -Salzsäure zurücktitriert (Indicator: Phenolphthalein). Nach Zugabe von 9,0 ccm Salzsäure verschwand die rote Farbe. Es waren also 44,2 mg NaOH zur Neutralisation verbraucht worden. Nach einigen Minuten erschien die rote Farbe wieder, ein Zeichen, daß Lactonisierung eingesetzt hatte. Sind in der Abbausäure eine Carboxylgruppe

und eine Lactongruppe vorhanden, so sind für die angewandte Substanzmenge 44,1 mg NaOH erforderlich.

Es liegt also in der Abbausäure eine Lactonmonocarbonsäure vor.

c) Veresterung mit Diazomethan

Man trägt in eine ätherische Lösung von Diazomethan — erhalten durch Erhitzen von 1 ccm Nitrosomethylurethan mit 1,2 ccm 25 prozent. methylalkoholischem Kali und Einleiten des Diazomethans in 40 ccm absoluten Äther — 100 mg Oxydationsäure ein, worauf sofort eine stürmische Stickstoffentwicklung einsetzt. Sobald die Reaktion nachgelassen hat, verdünnt man mit etwas absolutem Alkohol und erhitzt zum Sieden. Beim Erwärmen (Zugabe einiger Tropfen H_2SO_4) scheiden sich nadelförmige Krystalle aus, die nach Zusatz von etwas wäßrigem Ammoniak abfiltriert und aus Methylalkohol umkrystallisiert werden. Farblose Nadeln vom Schmp. 188° . Ausbeute fast quantitativ.

4,660 mg Subst.: 10,570 mg CO_2 , 2,11 mg H_2O .

$C_{20}H_{20}O_6$	Ber. C 61,85	H 5,18
	Gef. „ 61,86	„ 5,07

d) Veresterung mit Äthylalkohol und Bromierung des Esters

Man erwärmt die Lösung von 200 mg Säure in 80 ccm Alkohol auf dem Wasserbad auf etwa 70° und leitet so lange trocknen Chlorwasserstoff ein, bis eine ganz schwache, rötliche Halochromie auftritt.¹⁾ Beim Erkalten krystallisiert der Ester in großen, langen, farblosen Nadeln aus. Umkrystallisieren aus Alkohol; Ausbeute nur etwa 50 % d. Th. Der Schmelzpunkt liegt scharf bei 156° .

4,621 mg Subst.: 10,590 mg CO_2 , 2,33 mg H_2O .

$C_{21}H_{22}O_6$	Ber. C 62,68	H 5,51
	Gef. „ 62,50	„ 5,64

Der Äthylester wird leicht bromiert, wenn man zu seiner Lösung in Benzol eine benzolische Bromlösung gibt und gelinde erwärmt (Entweichen von HBr). Man filtriert das Bromierungsprodukt ab und trocknet es nach gründlichem Aus-

¹⁾ Zu langes Einleiten von HCl bedingt völliges Verharzen.

waschen mit Benzol bei 100°. Große, durchsichtige, tafelförmige Krystalle vom Schmp. 212°.

3,809 mg Subst.: 7,340 mg CO₂, 1,50 mg H₂O. — 3,034 mg Subst.: 0,613 mg Br.

C ₁₁ H ₂₁ O ₃ Br	Ber. C 52,39	H 4,39	Br 16,62
	Gef. „ 52,56	„ 4,41	„ 16,90

e) Vergleich der Oxydationsäure mit dem Lacton der Dihydro-brasilinsäure von Perkin

Trimethyl-brasilin wurde nach Perkin mit Kaliumpermanganat zur Brasilinsäure C₁₀H₁₈H₉ oxydiert. Nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig schmolz die Säure bei 206—209°. Die Ausbeute betrug etwa 6% (vgl. auch die Angaben von Perkin).

Durch Reduktion der Brasilinsäure in verdünnter Kalilauge mit 3 Prozent Natriumamalgam entstand gemäß den Angaben von Perkin das Lacton der Dihydro-brasilinsäure. Der Schmelzpunkt dieser Verbindung lag nach mehrfachem Umkrystallisieren aus Eisessig und scharfem Trocknen bei 224° bis 226°. Perkin gibt als Schmp. 227° an. Mit Diazomethan ließ sich die Perkinsche Lactonsäure leicht verestern; der Ester schmolz nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 183—184°.

Die Identität unserer Abbausäure mit der Perkinschen Lactonsäure ergibt sich ohne weiteres aus der folgenden Gegenüberstellung der Eigenschaften beider Säuren:

	Abbausäure	Perkinsche Säure
Aussehen	feinste, filzige Nadelchen	feinste, filzige Nadelchen
Schmelzpunkte	225—226°	224—226° (Mischschmp. 224—226°)
Halochromie in konz. H ₂ SO ₄	orangerot, dann bräunlichrot, braungelb, gelb und fast farblos	orangerot, dann bräunlichrot, braungelb, gelb und fast farblos
Schmelzpunkte der Methylester	183°	183—184° (Mischschmp. 182,5—184°)

6. Trimethyl-brasilonolmethyläther (Schneider)

Man löst Trimethyl-brasilonol unter Zusatz von etwas Alkohol in der Wärme in Natronlauge und gibt zur heißen Lösung unter stetem Rühren einen großen Überschuß an

Dimethylsulfat. Es bildet sich bald ein farbloser Niederschlag, der abfiltriert wird, worauf man das Filtrat noch einmal mit Dimethylsulfat behandelt. Ausbeute an Methyläther fast quantitativ. Aus Methylalkohol umkrystallisiert: Farblose, flache Nadeln vom Schmp. 156—157°, deren Mischprobe mit Trimethyl-brasilonol vom Schmp. 153,5° bei 135—150° liegt. Unlöslich in heißen Alkalien, löslich in konz. Schwefelsäure mit intensiv roter Farbe. Alkalische Permanganatlösung wird nicht entfärbt.

Die Verbindung läßt sich weder acetylieren noch nitrobenzoylieren; auch reagiert sie nicht mit Phenylisocyanat. Salzsaureres Hydroxylamin und salzsaures Semicarbazid wirken ebenfalls nicht ein. Gießt man die Lösung der Verbindung in kalter, konz. Schwefelsäure auf Eis, so erhält man Trimethyl-brasilonol zurück, welches nach dem Umkrystallisieren bei 152—153° schmilzt und mit gewöhnlichem Trimethyl-brasilonol keine Depression gibt.

Zur Analyse 3 Stunden lang trocknen im Vakuum über P_2O_5 bei 110°.

4,606, 4,569 mg Subst.: 11,305, 11,300 mg CO_2 , 2,550, 2,550 mg H_2O .
— 3,097 mg Subst.: 8,025 mg AgJ (Zeiselbestimmung).

$C_{20}H_{22}O_6$	Ber. C 66,94	H 6,19	OCH_3 34,62
	Gef. „ 67,01, 66,85	„ 6,19, 6,25	„ 34,23

0,1695 g Subst. gaben bei der Bestimmung des aktiven Wasserstoffs 2,70 ccm CH_4 (22°, 761 mm).

1 aktives H-Atom Ber. H 0,28 Gef. H 0,066

Zur Oxydation versetzt man die Lösung des Methyläthers in Eisessig portionenweise mit der wäßrigen Lösung der gleichen Gewichtsmenge Chromsäure. Nach 1 stündiger Reaktionsdauer fällt man das Oxydationsprodukt mit Wasser aus und krystallisiert es aus Methylalkohol um. — Feine, flache Nadeln vom Schmp. 180,5—181°, die sich in konz. Schwefelsäure leicht lösen. In der Durchsicht ist die H_2SO_4 -Lösung schwach grün, in der Aufsicht weinrot gefärbt. Unlöslich in heißen Alkalien.

Die Verbindung läßt sich nicht acetylieren; auch gibt sie kein Oxim und kein Semicarbazon.

Trocknen zur Analyse im Vakuum über P_2O_5 bei 110°.

4,631 mg Subst.: 10,950 mg CO_2 , 2,270 mg H_2O . — 3,371 mg Subst.: 8,475 mg AgJ (Zeiselbestimmung).

$C_{10}H_{10}O_7$	Ber. C 64,48	H 5,42	OCH ₃ 33,32
	Gef. „ 64,48	„ 5,49	„ 33,21

0,0723 g Subst. gaben bei der Bestimmung des aktiven Wasserstoffes 1,85 ccm CH₄ (17°, 756 mm).

1 aktives H-Atom	Ber. H 0,27	Gef. H 0,11
------------------	-------------	-------------

Löst man eine Probe des Oxydationsproduktes in konz. Schwefelsäure und gießt die Lösung auf Eis, so erhält man einen Niederschlag, der nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig sechseckige Blättchen bildet, die bei 191—192° u. Zers. schmelzen. Löslich in wäßrigen Alkalien und wäßrigem Ammoniak; in konz. Schwefelsäure löslich mit schwach hellgrüner Farbe. Läßt sich aus einer Lösung in verdünnter Natronlauge auch nach längerem Kochen wieder unverändert ausfällen. Es liegt in dieser Verbindung eine Sulfonsäure des Oxydationsproduktes vor.

Trocknen zur Analyse im Vakuum über P₂O₅ bei 110°.

4,845 mg Subst.: 8,765 mg CO₂, 2,160 mg H₂O. — 10,261 mg Subst.: 4,850 mg BaSO₄. — 3,708 mg Subst.: 8,985 mg AgJ (Zeiselbestimmung).

$C_{10}H_{10}O_7 \cdot SO_3H, 2H_2O$			
Ber. C 49,16	H 4,96	S 6,56	OCH ₃ 25,40
Gef. „ 49,34	„ 4,99	„ 6,48	„ 24,92

B. Bromderivate (Schneider)

1. Trimethyl-brom-brasilon, C₁₀H₁₇O₆Br

Darstellung nach Herzig und Pollak.¹⁾ Man stellt zunächst durch Einwirkung von Brom auf die Eisessiglösung von Trimethyl-brasilin Trimethyl-brom-brasilin dar (farblose Krystalle aus Benzol + Petroläther vom Schmp. 180—181°) und oxydiert diese Verbindung in Eisessiglösung mit Chromsäure. Aus Eisessig umkrystallisiert: Farblose Nadeln, die bei 224—225° u. Zers. schmelzen, dann wieder fest werden und bei 250° durchschmelzen.

Darstellung durch Bromieren von Trimethyl-brasilon. Man gibt zu einer Eisessiglösung von Trimethyl-brasilon einen Überschuß von Brom und versetzt das Reaktionsgemisch mit etwas Alkohol. Beim Reiben mit dem Glasstab scheidet sich bald das Bromierungsprodukt in farblosen

¹⁾ Ber. 36, 399 (1903).

Krystallen vom „primären“ Schmp. 225° direkt in reinem Zustand aus. Ausbeute sehr gut.

Darstellung durch Oxydation von Trimethylbrom-desoxybrasilin. Man versetzt eine Lösung von 0,5 g Desoxykörper (Schmp. 165°) in 20 ccm Eisessig mit einer Lösung von 0,3 g Chromsäure in wenig Wasser. Nach etwa 10 Minuten ist die Reaktion beendet. Man verdünnt mit Wasser und krystallisiert den Niederschlag aus Alkohol um. Farblose Nadeln, die bei 220° unter starker Gasentwicklung schmelzen. Eine Mischprobe mit der nach Herzig und Pollak dargestellten Verbindung gab keine Depression. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit oranger Farbe; Bromdampf gibt keine charakteristische Färbung.

4,674 mg Subst.: 9,280 mg CO₂, 1,680 mg H₂O. — 8,061 mg Subst.: 0,576 mg Br.

C ₁₉ H ₁₇ O ₆ Br	Ber. C 54,15	H 4,07	Br 18,98
	Gef. „ 54,14	„ 4,02	„ 18,82

2. Trimethyl-brom-desoxybrasilin, C₁₉H₁₉O₄Br

Man gibt in der Kälte zu einer Lösung von 3 g Trimethyl-desoxybrasilin in 20 ccm Eisessig eine Lösung von 1,8 g Brom in 10 ccm Eisessig. Die Flüssigkeit färbt sich tief violett und es entweicht Bromwasserstoff. Nach einiger Zeit füllt man mit Alkohol auf 100 ccm auf und verdünnt nach und nach bis zur beginnenden Krystallisation mit etwa 200 ccm Wasser. Es scheiden sich farblose Krystalle aus, die bei 165° schmelzen und sich in konz. Schwefelsäure orangefarben lösen. Durch Bromdämpfe werden sie tiefviolett gefärbt.

Zur Analyse trocknen bei 80° im Vakuum.

8,018 mg Subst.: 0,614 mg Br.

C ₁₉ H ₁₉ O ₄ Br	Ber. Br 20,42	Gef. Br 20,35
---	---------------	---------------

3. Trimethyl-brom-brasilonol, C₁₉H₁₉O₆Br

Darstellung durch Bromieren von Trimethylbrasilonol. Man gibt zur Eisessiglösung von Trimethylbrasilonol die berechnete Menge Brom, fügt nach Beendigung der Reaktion Wasser hinzu und krystallisiert den Niederschlag aus Methylalkohol um. Man erhält ein Gemisch von derben Krystalldrusen und feinen, verfilzten Nadelchen, das man mehr-

fach mit wenig heißem Methylalkohol auszieht, bis die Nadelchen verschwunden sind. Umkrystallisieren des Rückstands aus Eisessig. Farblose Nadeln vom Schmp. 220—221°, die sich in heißen Alkalien lösen und mit konz. Schwefelsäure eine intensiv blaugrüne Lösung geben.

Zur Analyse trocknen bei 110° im Vakuum.

4,860 mg Subst.: 9,550 mg CO₂, 2,010 mg H₂O. — 3,420 mg Subst.: 0,627 mg Br.

C ₁₀ H ₁₀ O ₆ Br	Ber. C 53,89	H 4,58	Br 18,90
	Gef. „ 53,59	„ 4,68	„ 18,88

Aus dem Methylalkoholauszug erhält man durch Fällen mit Wasser einen farblosen Niederschlag, der zweimal aus Methylalkohol umkrystallisiert wird. Feine, verfilzte Nadeln vom Schmp. 178—181°, die sich in heißen Alkalien lösen. Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure blaugrün. Nach der Analyse liegt ein Dibromsubstitutionsprodukt vor. — Trocknen wie oben.

3,432 mg Subst.: 1,105 mg Br.

C ₁₀ H ₁₀ O ₆ Br ₂	Ber. Br 31,84	Gef. Br 32,19
--	---------------	---------------

Darstellung durch Reduktion von Trimethylbrom-brasilon. Man löst 1 g Trimethylbrom-brasilon in 200 ccm Benzol und reduziert 2 Stunden lang bei 50°, unter starkem Rühren, mit Eisessig und einem Überschuß von Magnesiumpulver. Dann verdünnt man mit 300 ccm Wasser, trennt die Benzolschicht ab, wäscht sie mehrfach mit Wasser und dampft sie im Vakuum auf dem Wasserbad zur Trockne ein. Es hinterbleibt ein öliger Rückstand, der in Aceton gelöst wird. Die filtrierte Acetonlösung hinterläßt beim Eindampfen eine krystallinische Masse, die aus Eisessig umkrystallisiert wird. Farblose Krystalle vom Schmp. 218—221°, die sich in konz. Schwefelsäure mit intensiv blaugrüner Farbe lösen, und mit dem durch Bromieren von Trimethylbrasilonol erhaltenen Produkt nach Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt identisch sind.

4. Trimethylbrombrasilonolmethyläther, C₃₀H₂₁O₆Br

Darstellung durch Bromieren von Trimethylbrasilonolmethyläther. Man gibt zu einer Lösung des

Methyläthers in Tetrachlorkohlenstoff einen Überschuß an festem Kaliumcarbonat und dann die berechnete Menge Brom, ebenfalls gelöst in Tetrachlorkohlenstoff. Nach 10 Minuten versetzt man das Reaktionsgemisch mit Wasser, trennt die Tetrachlorkohlenstoffschicht ab, schüttelt sie mehrmals mit Natronlauge durch, läßt sie verdunsten und krystallisiert den Rückstand aus Aceton um. Farblose Krystalle vom Schmp. 187—188°. Unlöslich in heißen Alkalien. Konz. Schwefelsäure löst mit intensiv blaugrüner Farbe. Trocknen wie üblich.

4,821 mg Subst.: 9,695 mg CO₂, 2,110 mg H₂O. — 3,268 mg Subst.: 0,591 mg Br.

C ₁₀ H ₂₁ O ₅ Br	Ber. C 54,90	H 4,84	Br 18,28
	Gef. „ 54,85	„ 4,89	„ 18,12

Darstellung durch Methylieren von Trimethyl-brom-brasilonol. Man löst 0,2 g Trimethyl-brom-brasilonol in Alkohol und gibt einen Überschuß von 50prozent. Kalilauge und in drei Portionen je 1 ccm Dimethylsulfat hinzu. Durch kurzes Erhitzen auf dem Wasserbad führt man die Reaktion zu Ende und verdünnt die Lösung mit dem gleichen Volumen Wasser. Es krystallisieren farblose Nadeln aus, die nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol bei 187—188° schmelzen (Erweichen bei 179°) und sich in konz. Schwefelsäure blaugrün lösen. Die Mischprobe mit der weiter oben dargestellten Substanzprobe schmolz bei 187° (bei 184° Erweichen), gab also keine Depression. Im polarisierten Licht zeigten die beiden Proben ebenfalls keinen Unterschied.

Entmethylierung. Man löst Trimethyl-brom-brasilonol-methyläther in konz. Schwefelsäure und gießt die Lösung auf Eis. Der mehrfach aus Methylalkohol umkrystallisierte Niederschlag zeigt den Schmp. 221—222°; er ist löslich in heißen Alkalien und löst sich in konz. Schwefelsäure intensiv blaugrün. Die Mischprobe mit einem durch Bromieren von Trimethyl-brasilonol hergestellten Präparat zeigte keine Depression. Bei der Entmethylierung unseres Bromproduktes entsteht also Trimethyl-brom-brasilonol.

Oxydation. Man versetzt eine Eisessiglösung von 0,3 g Substanz mit einer wäßrigen Lösung von 0,2 g Chromsäure, fällt das Oxydationsprodukt nach 15 Minuten mit Wasser aus

und krystallisiert es aus Alkohol um. Farblose Nadeln vom Schmp. 233—235°. Unlöslich in heißen Alkalien. Konz. Schwefelsäure löst mit intensiv blaugrüner Farbe. Trocknen wie üblich.

4,980 mg Subst.: 9,780 mg CO₂, 1,940 mg H₂O. — 3,278 mg Subst.: 0,572 mg Br.

C ₁₀ H ₁₅ O ₇ Br	Ber. C 58,21	H 4,24	Br 17,74
	Gef. „ 58,82	„ 4,40	„ 17,45

5. Oxydativer Abbau des Trimethyl-brom-brasilons

a) Abbau mit rauchender Salpetersäure

Eine Lösung von 5 g Trimethyl-brom-brasilon in 80 ccm roter rauchender Salpetersäure wurde im Verlauf von zwei Stunden über freier Flamme auf 10 ccm eingeengt. Beim Erkalten krystallisierte reichlich Oxalsäure aus, die abfiltriert wurde. Das Filtrat gab mit Wasser ein gelbes Öl, das bei längerem Stehen, schneller beim Kochen mit Benzol, krystallinisch erstarrte. Durch Krystallisation aus Wasser und aus Eisessig ließ sich aus dem Rückstand in geringer Menge eine Säure isolieren, die lange Nadeln bildete, mit Silbernitrat ein krystallinisches Silbersalz gab und bei 211—212° schmolz. Es lag nach Schmelzpunkt, Aussehen und Analyse die 4,6-Dinitro-3-methoxy-phenoxyessigsäure C₉H₈O₈N₂ vor.

4,930 mg Subst.: 7,120 mg CO₂, 1,390 mg H₂O. — 4,012 mg Subst.: 0,344 ccm N (19°, 760 mm).

C ₉ H ₈ O ₈ N ₂	Ber. C 39,69	H 2,96	N 10,30
	Gef. „ 39,89	„ 3,15	„ 10,08

2,458 mg Subst. in 20,98 mg Campher: $\Delta t = 16,9^\circ$.

Ber. Mol.-Gew. 272 Gef. Mol.-Gew. 277

Für die Identität der Abbausäure mit der 4,6-Dinitro-3-methoxy-phenoxyessigsäure sprechen auch die übereinstimmenden Schmelzpunkte der Methylester beider Säuren, die durch Eintragen der fein gepulverten Substanzen in eine ätherische Lösung von Diazomethan erhalten wurden. Der Methylester der Abbausäure krystallisierte aus Methylalkohol in farblosen Nadeln vom Schmp. 141°. Den gleichen Schmelzpunkt zeigte der Methylester der synthetischen Säure; auch gaben beide Ester keine Schmelzpunktsdepression miteinander.

Mit der angegebenen Konstitutionsformel der Abbausäure steht auch ihre Überführung in Bromdinitroresorcin in bester Übereinstimmung. 1 g Dinitrosäure wurde 9 Stunden lang am Rückflußkühler mit 50 ccm 40prozent. Bromwasserstoffsäure erhitzt. Es schied sich ein krystallinischer Niederschlag aus, der abfiltriert und aus Alkohol umkrystallisiert wurde. Lange, gelbe Nadeln vom Schmp. 192°, deren tiefgelb gefärbte Lösungen die Haut stark anfärben. Die Verbindung erwies sich nach Analyse, Aussehen, Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt als identisch mit 4,6-Dinitro-2-bromresorcin.¹⁾

3,576 mg Subst.: 0,735 ccm N (22°, 766 mm).

$C_6H_3O_6N_2Br$ Ber. N 10,04 Gef. N 9,99

b) Synthese der 4,6-Dinitro-3-methoxy-phenoxyessigsäure

Man trägt 3 g 3-Methoxy-phenoxyessigsäure (Schmp. 119°) in 20 ccm rote rauchende Salpetersäure ein und hält die Lösung 5 Minuten lang im Sieden. Beim Erkalten krystallisiert die Hauptmenge der Dinitrosäure allmählich schmelzpunktrein aus. Zur Analyse wird sie aus Wasser umkrystallisiert. Schmp. 211—212°.

5,454 mg Subst.: 0,477 ccm N (23°, 754 mm).

$C_9H_6O_8N_2$ Ber. N 10,30 Gef. N 10,01

Der mit Diazomethan erhaltene Methylester zeigte nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol den Schmp. 141°. — Trocknen im Vakuum.

3,974 mg Subst.: 0,844 ccm N (23°, 762 mm).

$C_{10}H_{10}O_8N_2$ Ber. N 9,80 Gef. N 10,01

c) Abbau mit Kaliumpermanganat

Eine Mischung von 15 g Trimethyl-brom-brasilon und 15 g Trimethyl-brom-desoxybrasilin wurde mit wenig Wasser und etwas Alkohol angeteigt und in einem 4 Literkolben mit Wasser und 50 ccm Aceton auf 500 ccm aufgefüllt. Dann wurde auf siedendem Wasserbad unter starkem Rühren so lange kalt gesättigte, alkalische Kaliumpermanganatlösung zugegeben, bis keine Entfärbung mehr eintrat. Versuchsdauer etwa 2½ Stdn. Der braunsteinhaltige Niederschlag wurde abfiltriert und mit

¹⁾ Typke, Ber. 16, 555 (1883).

Wasser ausgekocht; die vereinigten Filtrate wurden bis fast zur Trockne eingedampft.

Der mit Wasser ausgekochte Braunstein enthielt noch unverändertes Ausgangsmaterial, welches zurückgewonnen und wiederum mit Kaliumpermanganat oxydiert wurde.

Die eingedampften Filtrate wurden angesäuert und mehrfach ausgeäthert. Den ätherischen Lösungen wurde das gelöste Säuregemisch mit Natriumbicarbonat entzogen. Die Bicarbonat-
auszüge wurden angesäuert und mehrfach mit Essigester ausgezogen. Aus der Essigesterlösung schieden sich beim Verdunsten 0,5 g einer Säure aus, die nach dem Umkrystallisieren aus Wasser aus derben Prismen vom Schmp. 188° bestand, welche an der Luft verwitterten. Es lag Metahemipinsäure vor. Beim Schmelzen der Säure mit Alkali entstand ein Produkt, welches mit Eisenchlorid eine tiefgrüne Färbung gab, die charakteristisch für Brenzcatechinderivate ist. Die Analyse der Säure stimmt auf die Formel $C_{10}H_{10}O_6$.

5,032 mg Subst.: 9,865 mg CO_2 , 2,040 mg H_2O . — 3,666 mg Subst.: 7,350 mg AgJ (Zeiselbestimmung).

$C_{10}H_{10}O_6$	Ber. C 58,10	H 4,47	OCH_3 27,4
	Gef. „ 58,47	„ 4,54	„ 26,5

Aus dem Essigesterfiltrat der Metahemipinsäure und aus den mit Äther extrahierten Lösungen konnten noch Säureanteile vom ungefähren Schmp. 175° isoliert werden, die ebenfalls im wesentlichen aus Metahemipinsäure bestanden. Sie ließen sich durch Eindampfen ihrer wäßrigen Lösungen mit Äthylamin und Destillation des trocknen Rückstands aus einer kleinen Retorte in das Äthylimid der Metahemipinsäure überführen, welches nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol feine, verfilzte Nadelchen vom Schmp. 228—229° bildete.

4,418 mg Subst.: 9,930 mg CO_2 , 2,220 mg H_2O .

$C_{11}H_{13}O_6N$	Ber. C 61,27	H 5,57
	Gef. „ 61,30	„ 5,62

Bonn, Chemisches Institut, im April 1933.

Mitteilung aus dem Laboratorium für Organische und Pharmazeutische
Chemie der Technischen Hochschule Stuttgart

Über die Acetonverbindungen der Glycerin- säure-ester

Von Erwin Ott und Karl Krämer

(Eingegangen am 28. April 1933)

Im vergangenen Jahr ist durch eine kritische Überprüfung der neueren Arbeiten über das Vitamin C nachgewiesen worden¹⁾, daß nicht Derivate des Narkotins, sondern die seither von ihrem Entdecker Szent-Györgyi als Ascorbinsäure bezeichnete Polyoxy-hexonsäure die im Pflanzen- und Tierreich sehr verbreitete Verbindung ist, die im tierischen Organismus die Wirkungen des Vitamins C ausübt. Dieser Ansicht haben sich alle seither neu hinzugekommenen Bearbeiter angeschlossen, ebenso hat unter diesen die Meinungsverschiedenheit über die Konstitution der Ascorbinsäure zwischen Cox, Hirst und Reynolds²⁾, P. Karrer³⁾ und F. Michael und K. Kraft⁴⁾ der zuerst von uns geäußerten Ansicht Recht gegeben, daß die endgültige Entscheidung über eine der vorgeschlagenen Formeln nur durch Synthesen erbracht werden kann.

Unter den zahlreichen hierbei in Frage kommenden Möglichkeiten ist die Vereinigung von Brenztraubensäurederivaten den Acetonverbindungen der Glycerinsäure-ester eine der einfachsten. Da auch von anderer Seite dahinzielende Versuche in Angriff genommen worden sind, berichten wir im folgenden über unsere bisherigen Versuche.

Glycerinsäure wurde nach den Angaben von Kiliani⁵⁾ durch Oxydation von Glycerin mit Salpetersäure dargestellt,

¹⁾ E. Ott u. K. Packendorff, *Ztschr. physiol. Chem.* 210, 94 (1932).

²⁾ *Nature* 130, 838 (1932).

³⁾ *Helv. chim. Acta* 16, 302 (1933); *Biochem. Ztschr.* 258, 4 (1933).

⁴⁾ *Ztschr. physiol. Chem.* 215, 216 (1933).

⁵⁾ *Ber.* 54, 465 (1931).

aus 3 kg Glycerin wurden 830 g reine Säure in 4 Portionen gewonnen, die Mutterlaugen von den Calciumsalz-Krystallisationen wurden dabei nicht aufgearbeitet. Die Veresterung geschah nach der Methode von E. Fischer und Speier.¹⁾ Es erweist sich dabei als zweckmäßig nach längerem Kochen der Säure mit dem Alkohol, der 1—2% Chlorwasserstoffgas enthält, den überschüssigen Alkohol unter schwach vermindertem Druck bei 30—35° abzudestillieren und daran anschließend unter 12 mm Druck das gebildete Wasser bei 40—60° auf das sorgfältigste zu entfernen. Die Operation wird vor der Aufarbeitung 1—2 mal wiederholt. Es wurden auf diese Weise Ausbeuten von etwa 92% der theoretisch möglichen erreicht, besonders bei der Veresterung mit Methanol.

Die Überführung der Glycerinsäure-ester in ihre Acetonverbindungen gelingt durch Schütteln mit Aceton und wasserfreiem Kupfersulfat auf der Maschine. Es wurden aus 864 g Glycerinsäure-methylester in 2 Liter Aceton beim Schütteln mit Portionen von je 300 g Kupfersulfat, die sich nach zweimaliger Erneuerung nicht mehr unter Wasseraufnahme blaugrün färbten 879 g Acetonverbindung erhalten (76% d. Th.), der Destillationsrückstand (120 g) bestand aus Glycerinsäure, bzw. ihrem Lactid, und kann wieder erneut verestert werden.

Die Acetonverbindungen des Methyl- und des Äthylesters sind relativ leichtbewegliche, farblose Flüssigkeiten von sehr charakteristischem Geruch. Ihre Siedepunkte im Vakuum liegen nur um 5—6° auseinander.

Acetonverbindung des Methylesters: Sdp.₁₄ 84°. d₄²⁰ 1,1055.
n_a^{18,2} 1,426; n _{β} ^{18,2} 1,432; n _{γ} ^{18,2} 1,438.

4,195 mg Subst.: 8,165 mg CO₂, 2,910 mg H₂O.

C ₇ H ₁₂ O ₄	Ber. C 52,47	H 7,55	Gef. C 53,08	H 7,76
C ₇ H ₁₂ O ₃ ·O''	Ber. M.-R. _a 37,10		M.-R. _{β} 37,68	
	Gef. " 37,11		" 37,56	

Acetonverbindung des Äthylesters: Sdp.₁₀ 89°. d₄²⁰ 1,0754.
n_a^{18,6} 1,426; n _{β} ^{18,6} 1,432; n _{γ} ^{18,6} 1,438.

4,255 mg Subst.: 8,575 mg CO₂, 3,125 mg H₂O.

C ₈ H ₁₄ O ₄	Ber. C 55,14	H 8,10	Gef. C 54,96	H 8,22
C ₈ H ₁₄ O ₃ ·O''	Ber. M.-R. _a 41,70		M.-R. _{β} 42,31	
	Gef. " 41,49		" 41,99	

¹⁾ Ber. 23, 3257 (1895).

Mitteilung aus dem Odessaer Chemisch-Technologischen Institut,
Laboratorium für quantitative Analyse

Untersuchungen über die dielektrischen Konstanten von Naphthaprodukten

Von T. G. Kowalew und W. W. Ilarionow

(Eingegangen am 18. April 1933)

Die zahlreichen Untersuchungen über die dielektrische Konstante der Naphthaprodukte, vornehmlich von Petroleum und Paraffin, liefern Werte, die nicht im vollen Einklang miteinander stehen, was zum Teil von den Methoden sowie von der Differenz der Versuchstemperaturen abhängig, in der Hauptsache durch die ungleiche Herkunft der zu prüfenden Stoffe verursacht wird. So bewegen sich z. B. die Ergebnisse für Petroleum zwischen 1,99 und 2,23.¹⁾ (Nach Lecher beträgt die Konstante sogar 2,35.)²⁾

In neuester Zeit hat Pesheux³⁾ zwecks Präzisierung unserer Vorstellungen von dieser Konstante Bestimmungen bei einer Reihe von Naphthaprodukten vorgenommen, indem er nebeneinander Siede- und Schmelztemperatur sowie die spezifischen Gewichte feststellte. Er kommt auf Grund seiner Untersuchungen zu dem Schlusse, daß die dielektrische Konstante mit der Zunahme der Dichte, also der Größe des Moleküls, wächst.⁴⁾ Immerhin ist auch bei dieser die Herkunft der

¹⁾ E. Cohn u. L. Arons, Wied. Ann. 33, 24 (1888); A. Winkelmann, ebenda 38, 161 (1889); L. Arons u. Rubens, ebenda 42, 581 (1891); Clark, Phys. Review 6, 120 (1898).

²⁾ Lecher, Wied. Ann. 42, 142 (1891).

³⁾ Pesheux, Compt. rend. 183, 530 (1926).

⁴⁾ Landolt u. Jahn haben gezeigt [Z. f. phys. Chem. 10, 289 (1892)], daß das ϵ der Kohlenwasserstoffe mit der Zunahme des Molekulargewichts steigt; vgl. Nernst, ebenda 14, 622 (1894); vgl. Dobrosserdow, Ž. r. ch. O. 43, 78 (1911).

Untersuchungsobjekte nicht angehenden Arbeit eine gewisse Unvollständigkeit zu verzeichnen. Wäre nun die Herkunft und folglich auch die Zusammensetzung der Fraktion bekannt, so würde man in der Lage sein, den *DE*-Wert mit der Konstitution der Komponenten in Zusammenhang bringend, die Natur der dielektrischen Eigenschaften der Erdöle tiefer zu ergründen und jene Konstante zur praktischen Analyse zu verwerten.

Unsere Untersuchungen über die uns aus dem Forschungsinstitut für Erdöle in Grosny von Herrn Prof. A. N. Ssachanow, dem wir an dieser Stelle unseren verbindlichen Dank aussprechen, in liebenswürdiger Weise zugestellten Destillate von paraffinhaltiger Grosny-Naphtha sollen jene Lücke teilweise ausfüllen. Geprüft wurden Destillationsprodukte von Petroleum an bis Zylinderöl inklusive bei normalen Entnahmetemperaturen.¹⁾

Die neuesten in dem erwähnten Institute ausgeführten Untersuchungen²⁾ über die Zusammensetzung der Erdöle deuten auf einen scharf ausgesprochenen Methancharakter dieser Naphthasorten hin, d. h. auf das Vorherrschen von Kohlenwasserstoffen mit offener Kette, wenigstens in den niedrigen Fraktionen. Die annähernde Zusammensetzung der Fraktionen ist diese:

Für	Aromatische	Naphthen-	Methan- verbindungen
Petroleumdestillat . . .	18%	23%	59%
leichtes Solaröldestillat	annähernd dasselbe wie für Petroleum		
schweres „	13%	59%	28%
Spindelöl	13	70	17
Maschinenöl	14	71	15

Die chemische Untersuchung der Aromatischen der Petroleumdestillate zeigt, daß es sich um Benzolabkömmlinge mit mehr oder weniger langen Ketten in verschiedener Anzahl handelt. Weiterhin finden wir Naphthalin- und Anthracenabkömmlinge in fortwährend zunehmender Menge, die im Maschinenöl bereits allein den aromatischen Bestandteil der Gruppe ausmachen.

¹⁾ Abhandl. des wissenschaftl. Forschungslaboratoriums in Grosny. Einzelausgabe (1926) (russisch) S. 165.

²⁾ Abhandl. des Instituts in Grosny. Einzelausgabe (1931) (russisch).

Die Naphthengruppe ist nicht so vollständig untersucht, besonders im paraffinhaltigen Erdöl. In dieser Gruppe dürfen wir höchstwahrscheinlich mit steigender Siedetemperatur der Destillate eine Zunahme der Länge und Anzahl der Seitenketten bei zwei, höchstens drei Cyclen voraussetzen. Bei den Derivaten der Methanreihe wurde das Vorhandensein von normalen und von Isoprodukten in allen Fraktionen beobachtet. Die Molekulargröße nach Fraktionen aller Gruppen vom Petroleum bis zum Maschinenöledestillat entspricht etwa der Ordnung von 14—15 C bis 30 C im Molekül.

Was die dielektrischen Konstanten der Erdölprodukte anlangt, so sollen hier noch die der individuellen Kohlenwasserstoffe erörtert werden. Es ist bereits von Landolt und Jahn¹⁾ gezeigt worden, daß ϵ in den homologen Reihen von Kohlenwasserstoffen mit der Zunahme des Molekulargewichts steigt. Jedoch wird der $D E$ -Wert durch die innige Abhängigkeit dieser Eigenschaft von der Konstitution der Moleküle so stark beeinflusst, daß, diese Bedingung als Regel vorausgesetzt, oft scharf ausgesprochene Anomalien zu verzeichnen sind. Wir geben nachstehend einige Konstanten zur schärferen Beleuchtung unseres Materials.

Benzol	$\epsilon_{72^0}^{15^0} = 2,238$	Phenanthren	$\epsilon_{72^0}^{21,7^0}$ etwa 2,9
Pseudocumol	$\epsilon_{72^0}^{17^0} = 2,415$	Hexan	$\epsilon_{72^0}^{14,1^0} = 1,859$
Naphthalin	$\epsilon_{72^0}^{22,1^0}$ etwa 2,7	Dekan	$\epsilon_{72^0}^{13,8^0} = 1,966$
Acenaphthen	$\epsilon_{72^0}^{31,4^0}$ etwa 3		

Aus diesen Werten erhellt, daß der Eintritt jedes neuen Ringes die ϵ des Stoffes in merklicher Weise steigert, die bei der Vermehrung der Verlängerung der Ketten sich nicht so auffällig verändert. Leider sind die Naphthenverbindungen in dieser Richtung gar nicht untersucht, doch können wir für deren Konstanten Werte voraussetzen, die zwischen denen der Paraffin- und aromatischen Kohlenwasserstoffe liegen. Für die Naphthene des untersuchten Naphthas müssen die dielektrischen Konstanten infolge des Vorhandenseins von langen Ketten und einer geringen Anzahl von Ringen verhältnismäßig niedrig sein, indem sie sich der ϵ der Paraffine

¹⁾ a. a. O.

nähern, die je nach der Größe des Moleküls zwischen 2,15 und 2,30 liegt.

Im Hinblick auf das Überwiegen von Methanderivaten in den ersten Gruppen und von Naphthenkohlenwasserstoffen mit besagter Konstitution in den höheren Fraktionen sind wir berechtigt, das s für das Petroleumdestillat mit etwa 2, für das Maschinen- und Zylinderöldestillat mit etwa 2,4 und für die Zwischenprodukte einen die Mittelstellung zwischen diesen einnehmenden DE -Wert zu erwarten.

Zu unseren Daten bemerken wir noch, daß wir parallel mit der Bestimmung des DE -Wertes (mittels des Apparates von Nernst) den Lichtbrechungsexponenten bei 15° und 20° (Refraktometer Abbe mit Wolnysystem) bestimmt und das auf den Etiketten der eingelieferten Proben angegebene spezifische Gewichte nachgeprüft haben.

	Entnahme-temperat. in Grad	d	n_D bei 15°	n_D bei 20°	s^{18}
Petroleumdestillat . . .	200—270	$17^{\circ}_4 = 0,81188$	1,45800	1,45088	2,020
Leichtes Solaröldestil.	270—300	$15,7^{\circ}_4 = 0,81986$	1,45825	1,45622	2,085
Schweres Solaröldestil.	300—450	$13,3^{\circ}_4 = 0,85052$	1,47297	1,47082	2,148
Spindelöldestillat . . .	450—500	$14,2^{\circ}_4 = 0,86046$	1,48801	1,47610	2,244
Maschinenöldestillat . .	500—550	$14^{\circ}_4 = 0,90161$	1,49885	1,49772	2,382
Zylinderöldestillat . . .	oberhalb 550	pyknometrisch nicht ermittelt	1,50138	1,49918	2,478 ¹⁾

Zusammenfassung

Die vollkommene Übereinstimmung der DE -Werte sämtlicher Destillate mit unserer Prognose spricht erneut für die Bedeutung dieser Konstante bei der Identifizierung von Stoffen.²⁾ Somit stellt die DE eine charakteristische, für die Ermittlung von Herkunft und Zusammensetzung der Erdölprodukte wertvolle Größe dar.

¹⁾ Was das $s = 2,7$, für Vaselineöl ermittelt von Clark, anlangt, so kann man annehmen, daß aromatische Verbindungen den Hauptbestandteil dieses Produkts bildeten.

²⁾ Kowalew u. Illarionow, dies. Journ. 135, 305, 327 (1932).

Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Helsingfors
(Finnland)

Über die Konstitution des Santenons und der Santensäure

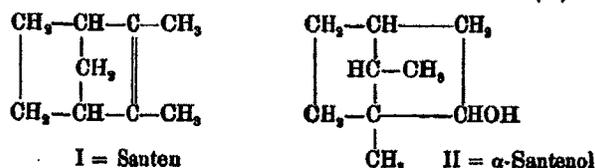
Von Terje Enkvist

Mit 3 Figuren

(Eingegangen am 27. April 1933)

1. Übersicht einer neuen Bestimmung der Konstitution des Santenons

Die von Semmler¹⁾ aufgestellte Strukturformel des in der Natur ziemlich weit verbreiteten niederen Terpenhomologen Santen (I) ist durch die Ergebnisse mehrerer abbauenden Oxydationen (Semmler²⁾, Palmén³⁾ und durch die Totalsynthesen des Santens von Komppa⁴⁾, Ruzicka⁵⁾ und Diels⁶⁾ als genügend bewiesen zu betrachten. Dasselbe galt bis jetzt nicht für die ebenfalls von Semmler angegebene Konstitution des aus Santen leicht darzustellenden Alkohols α -Santenol (II) sowie



¹⁾ F. W. Semmler u. K. Bartelt, Ber. 40, 4465 (1907).

²⁾ F. W. Semmler u. K. Bartelt, Ber. 40, 4594 (1907); 41, 385 u. 866 (1908).

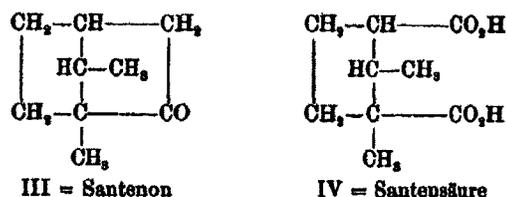
³⁾ J. Palmén, Diss. Helsingfors 1914, S. 24 u. 33.

⁴⁾ G. Komppa u. S. V. Hintikka, Bull. Soc. Chim. France [4] 21, 13 (1917).

⁵⁾ L. Ruzicka u. Fr. Liebl, Helv. chim. Acta 6, 267 (1923).

⁶⁾ O. Diels u. K. Alder, Ann. Chem. 486, 202 (1931).

seiner Oxydationsprodukte Santenon (III) und Santensäure (IV). Das α -Santenol entsteht aus Santen durch eine Wagnersche Umlagerung. Falls diese normal, als gewöhnliche Retropina-



kolinumlagerung oder als Umlagerung von dem Typus Isobutylbromid \rightarrow tertiäres Butylbromid verläuft, kann aus der Formel des Santens nur die Semmlersche Formel des α -Santenols hergeleitet werden. Man könnte sich aber denken, daß die Umlagerung abnorm verlief. In der Tat ist die Struktur des Santenons mehr oder weniger angezweifelt⁷⁾ oder doch als nicht endgültig bewiesen angesprochen worden.⁸⁾

In der Absicht, diese Frage aufzuklären, habe ich⁹⁾ eine neue Konstitutionsbestimmung des Santenons vorgenommen. Sie besteht aus folgenden Teilen:

a) Eine Totalsynthese einer neuen, mit der Santensäure isomeren Säure, die Cis-Allosantensäure, deren Struktur durch die Synthese feststeht.

b) Überführung der Santensäure in die Cis-Allosantensäure, wodurch bewiesen wird, daß die beiden Säuren Cis-trans-isomere sind, und also derselben ebenen Strukturformel entsprechen. Damit ist die Konstitution der Santensäure bewiesen.

c) Überführung der Santensäure in Santenon. Dadurch wird die Konstitution des Santenons aus der Struktur der Santensäure hergeleitet.

⁷⁾ J. Palmén, Finska Kemistsamfundets Meddelanden 36, 11 (1927); G. Komppa, 17. Skandinaviska Naturforskarmötets 1923, Förhandlingar och föredrag. 331 (1925).

⁸⁾ I. Ruzicka u. Fr. Liebl, Helv. chim. Acta 6, 267 (1923); N. J. Toivonen, Acta Chemica Fennica 2, 171 (1929).

⁹⁾ T. Enkvist, Diss. Helsingfors 1932.

2. Totalsynthese der mit der Santensäure isomeren Cis-Allosantensäure*)

I. Der Gang der Synthese

Die Synthese wurde in ihren Grundzügen analog mit der bekannten Camphersäure-synthese von Komppa¹⁰⁾ ausgeführt, wenn auch mit einigen wichtigen Abweichungen.

Folgendes Schema gibt eine Übersicht (vgl. die folgende Seite).

Der Anfang dieser Reaktionsfolge besteht aus früher bekannten Verbindungen und Reaktionen; die Verbindung mit Formel V ist von Dieckmann¹⁴⁾ dargestellt worden.

Für die unten angegebenen cyclischen neuen Verbindungen schlage ich folgende Namen vor:

Formel	Name
V	Diketo-aposantensäure-diäthylester
VII	Diketo-santensäure-diäthylester
VIII	Mono-oxyantensäure
IX	Isosantenensäure

*) Hier möge bemerkt werden, daß auch G. Komppa eine ähnliche Synthese ausgeführt und vorläufig beschrieben hat. Das war mir bei der Ausführung meiner Synthese leider unbekannt, weil ich im Anfang meiner Arbeit eine nicht im Chemischen Zentralblatt referierte, an schwer zugänglicher Stelle erschienene vorläufige Mitteilung¹¹⁾ Komppas nicht gelesen hatte. Wie aus einem Vergleich der vorläufigen Mitteilungen des genannten Forschers¹²⁾ mit den meinigen¹³⁾ hervorgeht, habe ich die meisten und wichtigsten betreffenden Verbindungen, besonders die Endprodukte, mindestens ein halbes Jahr früher beschrieben unter Angabe von Schmelzpunkt, Analysen usw.

An dieser Stelle unterlasse ich jedoch die Behandlung der von Komppa genügend beschriebenen Verbindungen und Reaktionen und führe nur die auch in dem gemeinsamen Forschungsgebiet vorhandenen, teilweise bedeutsamen Verschiedenheiten an.

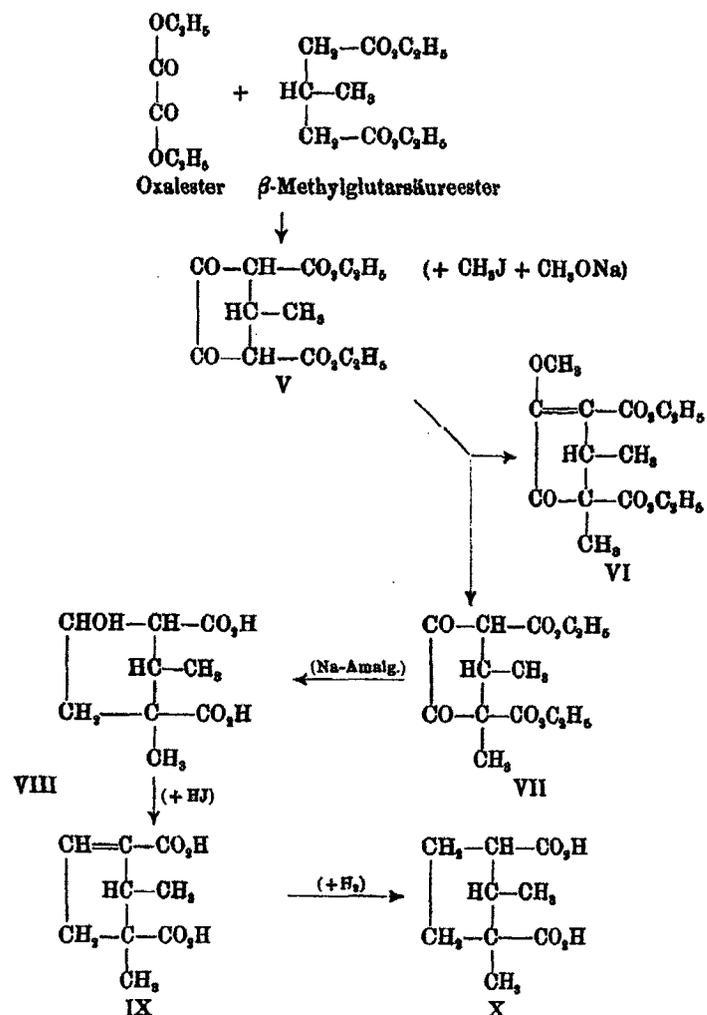
¹⁰⁾ G. Komppa, Ann. Chem. 370, 209 (1909).

¹¹⁾ G. Komppa, 17. Skandinaviska Naturforskarmötet 1923, Föreläsningar och föredrag 331 (1925).

¹²⁾ G. Komppa, 17. Skandinaviska Naturforskarmötet 1923, Föreläsningar och föredrag 331 (1925); Ber. 65, 1708 (1932).

¹³⁾ T. Enkvist, Finska Kemistsamfundets Meddelanden 40, 81 (1931); 41, 74 u. 85 (1932); Chem. Zentralbl. 1933, I, 2096–2097.

¹⁴⁾ W. Dieckmann, Ber. 32, 1932 (1899).



Die Ausbeute an den verschiedenen Produkten entspricht bei der Totalsynthese der Cis-Allosantensäure ungefähr den Ausbeuten bei der Synthese der Camphersäure.

Beim Methylieren vom Diketo-aposantensäure-diäthylester wurde, ganz analog der entsprechenden Stufe der Camphersäuresynthese, außer dem in Soda löslichen enolisierten Diketo-antensäure-ester, auch ein Neutralprodukt erhalten. Dieses

zeigte keine Enolreaktion und entspricht wahrscheinlich der Formel VI; es wurde nicht näher untersucht.

II. Mono-oxysantensäure, ein bemerkenswertes Zwischenprodukt

Der erste wichtige Unterschied zwischen vorliegender Totalsynthese und anderen gleichartigen¹⁵⁾ ist der Umstand, daß hier aus dem Reaktionsprodukt nach dem Behandeln von Diketo-santensäure mit Natriumamalgam in Sodalösung unter Einleiten von Kohlendioxyd ein schön krystallisierender Körper isoliert wurde, der, wie die Ergebnisse von Elementaranalysen und Titrierungen zeigen, eine Dicarbonsäure mit nur fünf Sauerstoffatomen, $C_9H_{14}O_5$, ist. Diese Verbindung $C_9H_{14}O_5$ kann kaum anderes als eine Mono-oxycarbonsäure sein, wenn man beachtet, daß sie beim darauffolgenden Erwärmen mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor eine ungesättigte Säure $C_9H_{12}O_4$ (Isosantensäure) gibt.

Die in krystallisierter Form abgeschiedene Mono-oxysantensäure bildete immer nur einen Bruchteil, höchstens 30%, von dem ganzen Reaktionsprodukt. Sie muß doch jedenfalls der Körper sein, aus dem in erster Linie die Isosantensäure entsteht, denn diese bildet sich sowohl reiner als auch in viel besserer Ausbeute aus krystallisierter Mono-oxysantensäure als aus dem sirupartigen Rohprodukt.

Der Platz der Hydroxylgruppe in der Mono-oxysantensäure ist vermutlich jener, der in der Formel VIII angegeben wird; wenigstens erklärt sich dadurch die Bildung der Isosantensäure am ungezwungensten.

III. Die Isosantensäure und deren katalytische Hydrierung

Die bei der Totalsynthese erhaltene ungesättigte Dicarbonsäure, $C_9H_{12}O_4$, Schmp. 198—199°, erwies sich als mit der Santensäure (Schmp. 169—170°) Aschans nicht identisch. Die neue Säure wird Isosantensäure genannt. Man kann, wegen der Analogie mit der Synthese der Camphersäure, am

¹⁵⁾ G. Komppa, Ann. Chem. 370, 209 (1909); 368, 126 (1909); Ber. 44, 858 (1911); 65, 1708 (1932).

nächsten erwarten, daß sie der Struktur IX entspricht. Das stimmt auch gut mit der Tatsache, daß die Isosantenensäure beim Behandeln mit Acetylchlorid bei Zimmertemperatur kein Anhydrid bildet; eine Säure mit der Formel IX soll nämlich nach der bekannten Bredtschen Regel nicht zur Anhydridbildung fähig sein.

Bei der Fortsetzung der Totalsynthese wurde die Isosantenensäure direkt nach Skita in essigsaurer Lösung bei Zimmertemperatur mit Wasserstoff von etwa 1 Atm. Überdruck unter Verwendung einer nach dem Keimverfahren dargestellten kolloidalen Platinlösung als Katalysator hydriert. Das ist eine Abweichung vom Verfahren von Komppa sowohl bei den Synthesen von Campher-, Apocampher-¹⁶⁾ und Äthylapocamphersäure¹⁷⁾ als auch bei seinem Versuch zur Totalsynthese der Santensäure.¹⁸⁾

Bei der Hydrierung der Isosantenensäure entstand als Hauptprodukt in guter Ausbeute eine gesättigte Dicarbonsäure $C_9H_{14}O_4$ (Schmp. 151—152°), die durch Einwirkung von Acetylchlorid bei Zimmertemperatur leicht ein Anhydrid bildet. Das Anhydrid schmilzt bei 93°; seine Krystallform weicht stark von der des Santensäureanhydrids ab. Die Säure ist also mit der Santensäure nicht identisch; sie wird Cis-Allosantensäure genannt.

3. Geometrisch isomere Formen der Santensäure

Wie soll man es nun deuten, daß bei der Totalsynthese Cis-Allosantensäure und nicht Santensäure entsteht?

Eine Umlagerung bei der Totalsynthese muß als ausgeschlossen angesehen werden, weil bei den analogen Synthesen der Campher-, Apocampher- und Äthylapocamphersäure keine Umlagerung stattfindet.

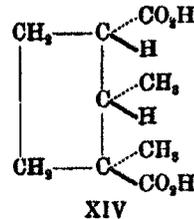
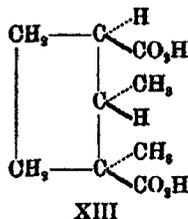
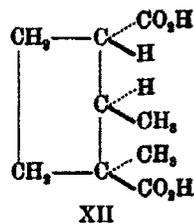
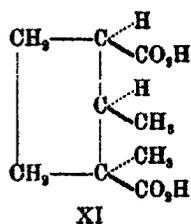
Die Erklärung des Resultates der Totalsynthese der Cis-Allosantensäure ist, wie unten näher dargelegt wird, die, daß die Cis-Allosantensäure und die Santensäure derselben ebenen Formel entsprechen und also nicht struktur-, sondern nur geometrisch(cis-trans)-isomer sind.

¹⁶⁾ G. Komppa, Ann. Chem. 368, 126 (1909); 370, 209 (1909).

¹⁷⁾ G. Komppa, Ber. 44, 858 (1911).

¹⁸⁾ G. Komppa, Ber. 65, 1708 (1932).

Eine Verbindung mit der oben angegebenen Formel der Santensäure (IV) kann außer in acht optisch aktiven, auch in folgenden vier verschiedenen, geometrisch isomeren (racemischen) Formen auftreten:



Von diesen sollen zwei, XI und XIII, Cis-Dicarbonsäuren sein, die leicht in ihre Anhydride übergehen, und die beiden anderen Trans-Dicarbonsäuren, die nicht eigene Anhydride bilden können.

Die beiden Trans-Säuren stehen in demselben Verhältnis zu je einer Cis-Säure wie die Isocamphersäure zur Camphersäure. Man darf deshalb erwarten, aus den beiden Cis-Säuren je eine entsprechende Trans-Säure durch Umlagerung mit denselben Reagenzien zu erhalten, die die Überführung von Camphersäure in Isocamphersäure bewirken. Weil sowohl die Santensäure als auch die Cis-Allosantensäure leicht eigene Anhydride bilden, müssen sie, falls sie geometrisch isomer sind, je einer der Formeln XI und XIII entsprechen. Bei Umlagerung mit Salzsäure in Eisessiglösung¹⁹⁾ sollten sie in je eine nicht anhydridbildende isomere Trans-Säure übergehen.

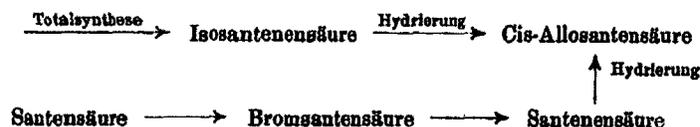
In der Tat verhalten sie sich auch so. Die Cis-Allosantensäure ging bei der genannten Behandlung zu etwa 70% in eine neue, nicht anhydridbildende Säure $C_9H_{14}O_4$, Schmp. 129

¹⁹⁾ O. Aschan u. V. Havulinna, Öfversigt af Finska Vetenskaps-societetens Förhandlingar 59 A, Nr. 10 (1916/17).

bis 130°, über, die Trans-Allosantensäure genannt wird. Die Santensäure gab ihrerseits etwa 30% Trans-Santensäure $C_9H_{14}O_4$, Schmp. 166—167°. Die Trans-Santensäure ging, in Analogie mit der Isocamphersäure, beim trocknen Erhitzen in Santensäureanhydrid über. Der entsprechende Versuch mit Trans-Allosantensäure konnte wegen Mangels an Substanz nicht ausgeführt werden.

4. Die Überführung der Santensäure in die Cis-Allosantensäure, ein Beweis, daß die genannten Säuren cis-trans-isomer sind

Ein Beweis, daß die Santensäure und die Cis-Allosantensäure in der Tat cis-trans-isomer sind, wurde durch die nach Skita ausgeführte Hydrierung der Santensäure erbracht. Aus dem Hydrierungsprodukt wurde in guter Ausbeute Cis-Allosantensäure isoliert, die als Anhydrid identifiziert wurde. Die Santensäure ist von Aschan²⁰⁾ aus der Santensäure durch Bromierung und Behandlung der entstandenen Bromsantensäure mit Sodalösung dargestellt worden. Das Resultat der Hydrierung der Santensäure bedeutet also, daß die Santensäure in die Cis-Allosantensäure übergeführt worden ist. Folgende Übersicht stellt die Verhältnisse dar:



Diese Reaktionen verlaufen alle unter milden Bedingungen, bei gewöhnlichem Druck und bei Temperaturen unter 100°. Schon darum ist eine Umlagerung dabei nicht zu erwarten.

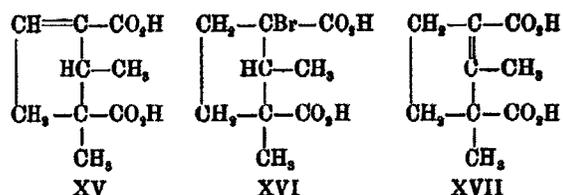
Untersucht man ferner alle möglichen Arten von überhaupt denkbaren Umlagerungen beim Übergang von Santensäure in Cis-Allosantensäure unter der hier wohl berechtigten Annahme, daß sie dem Typus der Retropinakolinumlagerung oder der noch einfacheren Halogenwanderung von der Art des Übergangs von Isobutylbromid in tertiäres Butylbromid entsprechen, so findet man, daß keine Umlagerung mit einer anderen ebenen Formel als X für die Santensäure vereinbar ist. Eine Um-

²⁰⁾ O. Aschan, Öfversigt af Finska Vetenskaps-societetens Förhandlingar 53 A, Nr. 8 (1910).

lagerung beim Übergang der Santensäure in die Cis-Allosantensäure ist also als ausgeschlossen zu betrachten. Die beiden Säuren müssen folglich derselben ebenen Formel entsprechen, das heißt, sie sind geometrisch (cis-trans-)isomer. Die durch die Totalsynthese festgestellte Formel (X = IV) der Cis-Allosantensäure entspricht also auch der Santensäure. Damit ist bewiesen, daß die aus der Semmlerschen Formel für α -Santenol herleitbare Formel der Santensäure richtig ist.

5. Die Konstitution der Santenensäure

Die Bromsantensäure soll, in Analogie mit der Bromcamphersäure, die Struktur XVI besitzen. Bei der Abspaltung von Bromwasserstoff entsteht eine ungesättigte Säure, die einer der Formeln XV und XVII entsprechen könnte.



Von diesen setzt XV voraus, daß bei der Hydrierung entweder gewöhnliche Santensäure oder Trans-Santensäure erhalten wird, weil die π -Methylgruppe*) in diesem Falle weder bei der Bildung noch bei der Hydrierung der Santenensäure verschoben werden kann. Die Struktur XVII hat dagegen die doppelte Bindung eben beim 2-Kohlenstoff, und die daran gebundene π -Methylgruppe kann dort durch die Darstellung der Santenensäure und ihre darauffolgende Hydrierung von der einen zur anderen Seite der Ringebene verschoben werden. Eine genauere Darstellung der Verschiebung findet sich unten unter Überschrift 7.

Die Formel XVII ist also die einzige, die das Verhalten der Santenensäure ungezwungen erklärt. Diese Formel erklärt

*) Die zwischen den beiden Carboxylgruppen liegende Methylgruppe der Santensäure wird hier, in Analogie mit den Benennungen in der Campherreihe, als π -Methylgruppe und der sie bindende Kohlenstoff mit 2 bezeichnet.

auch gut die Tatsache, daß die Santenensäure nicht zur Anhydridbildung fähig ist, denn eine Säure dieser Konstitution soll nach der Bredtschen Regel kein Anhydrid bilden können.

6. Darstellung der Cis-Allosantensäure durch Oxydation von rohem α -Santenol; über die Isosantensäure Aschans

Oben sind vier miteinander geometrisch isomere Santensäuren beschrieben worden. In der Literatur wird aber noch eine mit der Santensäure isomere und mit ihr zusammen als Oxydationsprodukt von rohem α -Santenol vorkommende Säure genannt. Es ist dies die Isosantensäure Aschans.²¹⁾ Von dieser hat man die Vermutung ausgesprochen, daß sie die der Santensäure entsprechende Transform sei. Der genannte Forscher hat die Isosantensäure nur vorläufig untersucht; sie wurde jetzt näher studiert. Dabei erwies sie sich als ein Gemisch, das außer gewöhnlicher Santensäure auch Cis-Allosantensäure enthält. Die Trennung der beiden Säuren gelang auf Grund der Tatsache, daß die Cis-Allosantensäure bei Zimmertemperatur leichter Anhydrid bildet als die Santensäure.

Rohes α -Santenol gibt also bei der Oxydation neben Santensäure auch Cis-Allosantensäure.

7. Die Raumkonfiguration der verschiedenen Santensäuren

Welche der Formeln XI und XIII der gewöhnlichen Santensäure und welche der Cis-Allosantensäure zukommt, kann durch vorliegende Arbeit nicht endgültig bestimmt werden. Einige Gesichtspunkte seien jedoch hier angeführt.

Man konnte von der π -Methylgruppe in der Formel XI vermuten, daß sie einigermaßen als sterische Hinderung bei der Anhydridbildung wirken sollte. Darum scheint es wahrscheinlich zu sein, daß die Formel XI derjenigen von den beiden Säuren gehört, die schwerer Anhydrid bildet, das heißt der gewöhnlichen Santensäure.

Eine andere Überlegung scheint auf den ersten Blick das Gegenteil wahrscheinlich zu machen. Das ist ein näheres Studium des Reaktionsmechanismus bei der Überführung der

²¹⁾ O. Aschan, Öfversigt af Finska Vetenskapssocietetens Förhandlingar, 53 A, Nr. 8 (1910).

Santensäure in Cis-Allosantensäure. Diese Reaktion kann man, falls die Formel XIII der Santensäure zugeteilt wird, als in folgenden Stufen geschehend erklärt werden:

a) Brom substituiert das einzige α -Wasserstoffatom in der Santensäure. Dabei entsteht [vgl. Aschan²³⁾] sowohl Cis- als auch Trans-Bromsantensäure; die nach dem Verfahren von Aschan abgetrennte gewöhnliche Bromsantensäure ist die Transform (Fig. 1).

Schwarz = Kohlenstoff. Weiß = Carboxyl. Schraffiert = Brom.
Die kleinen Kugeln = Wasserstoff.

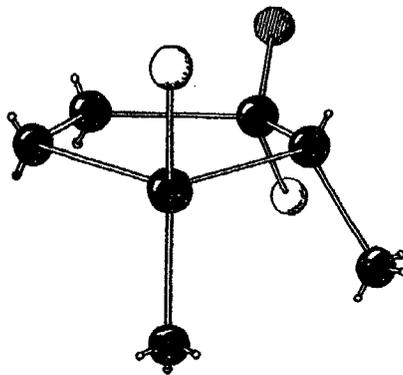


Fig. 1

b) Bromwasserstoff wird aus der Trans-Bromsantensäure abgespalten, wobei die Santensäure (Fig. 2) entsteht. Die π -Methylgruppe liegt hier in der Ringebene.

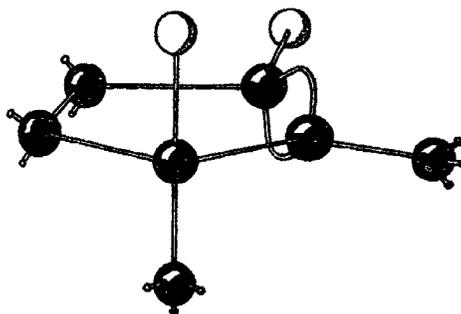


Fig. 2

²³⁾ O. Aschan, Ann. Chem. 387, 9 (1912).

c) Die untere der doppelten Bindungen in Fig. 2 wird unter Anlagerung von Wasserstoff gelöst und die Cis-Allosantensäure (Fig. 3) resultiert.

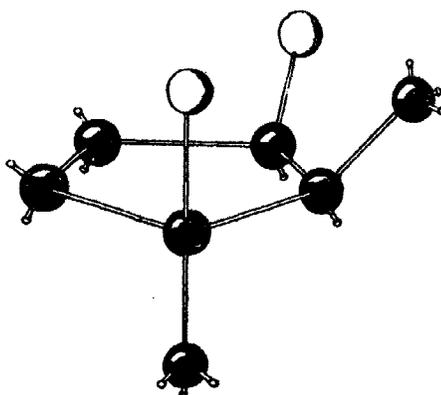


Fig. 3

Nimmt man die Formel XIII für die Cis-Allosantensäure an, ist der Reaktionsmechanismus gar nicht so einfach mit gewöhnlichen Molekülmodellen zu erklären.

Hier ist aber zu bemerken, daß, wie bekannt, bei Hydrierungen (auch katalytischen) nicht nur einfache, mit Modellen leicht zu erklärende Cis-Anlagerungen von Wasserstoff stattfinden, sondern bisweilen auch Trans-Anlagerungen. Durch die Annahme einer Trans-Anlagerung bei der Hydrierung der Santenensäure kann man die Überführung der Santensäure in die Cis-Allosantensäure auch unter Verwendung der Formel XI für die Santensäure erklären.

Im folgenden wird die Formel XI für die Santensäure angenommen.

Bei der Umlagerung der Camphersäure mit Salzsäure in Eisessig besteht die Veränderung in Umstellung nur beim tertiären carboxyltragenden Kohlenstoff. Gewiß verhält es sich so auch bei den Umlagerungen der Santensäuren; eine derartige Wanderung des Carboxyls ist nämlich allgemein mit der Anwesenheit von α -ständigem Wasserstoff verbunden.

Falls die gewöhnliche Santensäure der Raumformel XI entspricht, sind den isomeren Santensäuren also die folgenden Konfigurationen zuzuteilen:

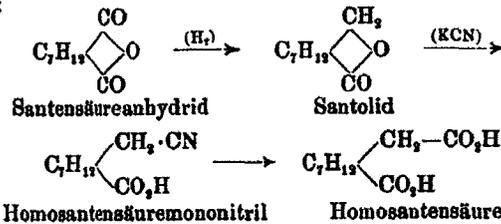
- Gewöhnliche Santensäure XI
- Trans-Santensäure XII
- Cis-Allosantensäure XIII
- Trans-Allosantensäure XIV

8. Über die Homosantensäure;

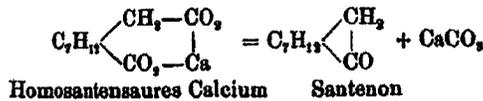
Herleitung der Struktur des Santenons aus der der Santensäure

Wenn die Struktur der Santensäure, wie oben beschrieben, festgestellt worden war, war es von Interesse, die Konstitution des Santenons durch eine Synthese aus der Santensäure zu beweisen. In der Campherreihe ist die Darstellung des Camphers durch trockene Destillation von homocamphersaurem Calcium²³⁾ eine entsprechende Synthese, die die Struktur des Camphers aus der der Camphersäure bestimmt.

In Analogie damit wurde bei vorliegender Untersuchung die der Homocamphersäure entsprechende Homosantensäure dargestellt. Als Ausgangsmaterial diente dabei das Santensäureanhydrid, das durch Hydrierung nach Sabatier und Senderens in das dem α -Campholid entsprechende Santolid und dann durch Anlagerung von Cyankalium in das Homosantensäuremononitril (Schmp. 105°) übergeführt wurde. Das Nitril wurde dann zur Homosantensäure (Schmp. 164,5—165,5°) verseift:



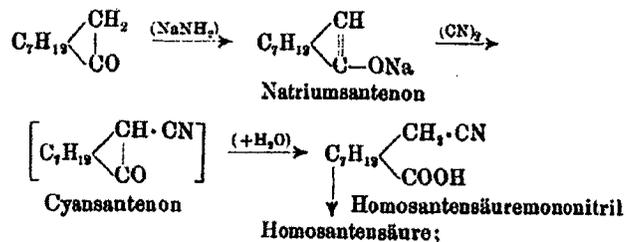
Durch trockene Destillation von homosantensaurem Calcium wurde dann Santenon erhalten:



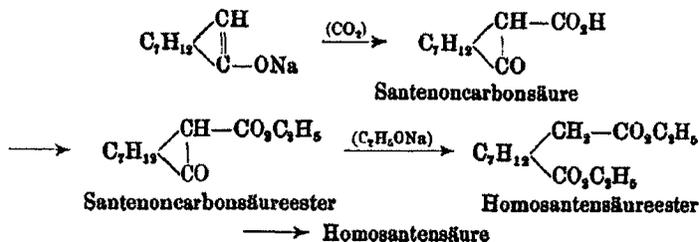
²³⁾ J. Bredt u. M. v. Rosenberg, Ann. Chem. 289, 5 (1896).
 Journal f. prakt. Chemie (2) Bd. 137. 18

Das Santenon wurde als Semicarbazon identifiziert. Das aus dem Semicarbazon freigemachte Keton, das in allem dem gewöhnlichen Santenon gleich war, gab bei Oxydation Santensäure.

Um noch weiter die Analogie zwischen der Homocampher-säure und der Homosantensäure zu erweisen, wurde die letztgenannte Verbindung auch nach zwei anderen, den Verfahren in der Campherreihe analogen Methoden dargestellt, und zwar einerseits aus Natriumsantenon über das dem Cyancampher²⁴⁾ entsprechende Cyansantenon, das nicht isoliert wurde, nach folgendem Schema:



und andererseits aus dem Santenon über die der Camphocarbonsäure²⁵⁾ entsprechende Santenoncarbonsäure und weiter über deren Ester und Homosantensäureester:



Beim Aufarbeiten des Produktes, daß nach dem Einleiten von Dicyangas in die Lösung des Natriumsantenons entstand, wurde anstatt des erwarteten Cyansantenons direkt Homosantensäuremononitril erhalten, dieselbe Verbindung, die aus dem Santensäureanhydrid dargestellt worden war. Hier hat zweifellos zuerst gebildetes Cyansantenon bei dem Aufarbeiten unter

²⁴⁾ Haller, Compt. rend. 87, 843 (1878).

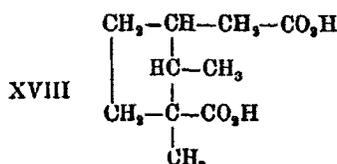
²⁵⁾ Haller, Compt. rend. 110, 410 (1890).

Einwirkung von dabei verwendeter Natriumhydroxydlösung ein Molekül Wasser addiert; die entsprechende Reaktion in der Campherreihe²⁰⁾ geht quantitativ bei 10 Min. Erwärmen mit alkoholischem Kali vonstatten.

Die Homosantensäure bildet kein Anhydrid; das steht ganz in Übereinstimmung mit ihrem Charakter als ringsubstituierte Adipinsäure.

Die Santenoncarbonsäure gleicht sehr der Camphocarbon-säure. Wie diese kommt sie teilweise in Enolform vor. Bei dem Santenoncarbonsäure-äthylester scheint, nach der Molekularrefraktion zu urteilen, die Substanz größtenteils als Ketoform vorzuliegen.

Die Bildung der Homosantensäure aus Santensäureanhydrid über Santolid als Zwischenprodukt und die Bestimmung der Struktur der Santensäure beweisen, daß die Homosantensäure der Formel XVIII entspricht; wie in der Campherreihe muß



nämlich bei der Hydrierung des Säureanhydrids das Sauerstoffatom, das dem tertiären carbonyltragenden Ringkohlenstoff am nächsten ist, durch Wasserstoff ersetzt werden. Aus den beiden anderen Darstellungsmethoden der Homosantensäure geht hervor, daß die an dem einen Carboxyl dieser Säure gebundene Methylengruppe der an der Ketogruppe im Santenon gebundenen Methylengruppe entspricht. Die Bildung des Santenons bei trockner Destillation des homosantensauren Calciums beweist schließlich, wie die Konstitution dieses Ketons sich zu der der Homosantensäure verhält. Damit ist die Konstitution des Santenons aus der der Santensäure hergeleitet worden, und die Semmlersche Formel für Santenon ist als richtig festgestellt.^{*)}

²⁰⁾ Minguin, Ann. chim. phys. (6) 30, 523 (1893); (7) 2, 394 (1894).

^{*)} Über die Verbindungen Bromhomosantensäure, deren Äthylester und Dehydrohomosantensäure, deren Darstellung ich versucht habe (Vorl. Mitteilung in Finska Kemistsamfundets Meddelanden 41, 87 (1932),

9. Geometrisch isomere Formen von α -Santenol und Santenon

Schon Semmler²⁷⁾ vermutete, daß der von ihm durch Reduktion von Santenon mit Natrium dargestellte *II*-Norisoborneol, später auch Santenonalkohol genannt, in demselben Verhältnis zum α -Santenol stehe wie Borneol zum Isoborneol. Um die Richtigkeit dieser Auffassung zu prüfen, wurde α -Santenol in der vorliegenden Untersuchung analog zu der Überführung von Isoborneol in Borneol einer Umlagerung mit Natriumalkoholat unterworfen. Das Umlagerungsprodukt war in der Tat Santenonalkohol mit Schmp. 105—106°. Semmler gibt zwar für seinen *II*-Norisoborneol den Schmp. 91—92° an; bei Reduktion von Santenon nach dem Verfahren des genannten Forschers erhielt ich aber ein Produkt, das schon nach einmaligem Umkrystallisieren aus Petroläther den Schmp. 101—103° hatte und keine Schmelzpunktsdepression mit dem aus α -Santenol erhaltenen Umlagerungsprodukt gab. Der letztgenannte Körper wurde mit alkalischer Permanganatlösung oxydiert und gab dabei in guter Ausbeute Santensäure. Das erweist, daß hier eine wirkliche geometrisch isomere Form des α -Santenols vorliegt.

α -Santenol muß, von den acht möglichen, bis jetzt unbekanntem optisch aktiven Formen abgesehen, in vier verschiedenen Racemformen existieren. Von diesen sollten zwei bei der Oxydation Santensäure und zwei *Cis*-Allosantensäure geben. Nur die zwei erstgenannten sind isoliert; das ist das α -Santenol und der Santenonalkohol. Man kann aber annehmen, daß eine der beiden anderen Formen in rohem α -Santenol nachgewiesen worden ist, da (vgl. oben Überschrift 6) neben Santensäure auch *Cis*-Allosantensäure bei der Oxydation von rohem α -Santenol erhalten worden ist.

Vom Santenon sollen vier optisch aktive und zwei racemische möglich sein. Von den letztgenannten ist nur eine bekannt.

Santenon ist bei vorliegender Untersuchung durch ein bei dieser Substanz früher nicht bekanntes Verfahren dargestellt,

Chem. Zentralbl. 1933, I, 2097) kann noch nichts Endgültiges mitgeteilt werden. Die Verbindungen sind nämlich nicht ganz analysenrein befunden, vermutlich wegen eines Gehaltes an unveränderter Homosantensäure bzw. deren Äthylester.

²⁷⁾ F. W. Semmler u. K. Bartelt, Ber. 40, 4465 (1907).

nämlich durch Oxydation mit Salpetersäure bei Zimmertemperatur in Analogie zu der Darstellung des Camphers aus Isoborneol.²⁸⁾ Dadurch wurde sowohl eine weit bessere Ausbeute wie auch vor allem ein reineres Rohsantonon erhalten, so daß die umständliche und teure Reinigung über das Semicarbazon für die meisten Zwecke wegfällt.

Zusammenfassung

1. Bei einem Versuch zur Totalsynthese der Santensäure wurde nicht diese Säure, sondern eine mit derselben isomere, neue, anhydridbildende Säure, die Cis-Allosantensäure erhalten, deren Struktur durch die Totalsynthese festgestellt ist, und die der gewöhnlich angegebenen ebenen Formel der Santensäure entspricht.

2. Dieselbe Cis-Allosantensäure wurde auch als Bestandteil der Isosantensäure von Aschan festgestellt; sie entsteht also neben der Santensäure bei der Oxydation von α -Santenol.

3. Die Cis-Allosantensäure wurde weiter durch Hydrierung der Santenensäure dargestellt. Die Lage der doppelten Bindung in der Santenensäure wurde dadurch bestimmt, und es wurde bewiesen, daß die Cis-Allosantensäure geometrisch isomer mit der Santensäure ist. Die Santensäure besitzt also wirklich die Konstitution, die sich aus der Semmlerschen Formel für α -Santenol ergibt.

4. Eine krystallisierende Mono-oxysantensäure wurde als Zwischenprodukt bei der Totalsynthese der Cis-Allosantensäure isoliert. Ein entsprechendes Produkt ist bei den analogen Synthesen der Campher-, Apocampher- und Äthylapocampher-säure nicht rein dargestellt worden.

5. Eine neue, mit der Santenensäure isomere Säure, die Isosantenensäure, wurde weiter bei der Totalsynthese als Zwischenprodukt erhalten.

6. Aus der Santensäure und der Cis-Allosantensäure wurden je eine neue entsprechende Trans-Säure dargestellt. Damit sind die vier theoretisch möglichen optisch inaktiven Santensäuren alle bekannt.

²⁸⁾ Chem. Industrie 29, 243 (1906).

7. Die Konstitution des Santenons wurde aus der Struktur der Santensäure hergeleitet. Das geschah durch eine die Struktur beweisende Synthese des Santenons aus der Santensäure. Dabei wurde das dem α -Campholid entsprechende Santolid durch Hydrierung aus Santensäureanhydrid erhalten und weiter die mit der Homocamphersäure analoge Homosantensäure dargestellt. Das Calciumsalz der Homosantensäure gab bei trockenem Destillieren Santenon. Die Konstitution des Santenons entspricht also der Semmlerschen Formel.

8. Die Homosantensäure wurde auch aus dem Santenon auf zwei verschiedenen Wegen dargestellt. Dabei wurden als Zwischenprodukte die Santenoncarbonsäure, deren Äthylester, der Homosantensäurediäthylester und das Homosantensäuremononitril dargestellt.

9. Die Analogie zwischen einerseits Isborneol und Borneol und andererseits α -Santenol und Santenonalkohol wurde durch Überführung des α -Santenols in Santenonalkohol durch Erwärmen mit Natriumalkoholat erwiesen.

10. Das Santenon wurde nach einem für diesen Körper neuen, sehr vorteilhaften Verfahren dargestellt.

Experimenteller Teil

1. Das verwendete Santen

Das verwendete Santen wies folgende Konstanten auf: Sdp. 138—141° (unkorr.). $d_4^{20} = 0,8661$, $d_{14}^{14} = 0,8706$. $n_D^{20} = 1,46791$. $[\alpha]_D^{20} = +0,05 \sim 0$. Die Eigenschaften stimmen gut mit denen des reinen Kohlenwasserstoffs überein.

2. Die Zwischenprodukte bei der Totalsynthese von Cis-Allosantensäure

I. Übersicht

Die Synthese wurde mehr oder weniger vollständig im ganzen sechsmal ausgeführt. Die verwendeten Methoden und die Ausbeuten für jede Stufe der Synthese in Prozenten der theoretischen sind hier angegeben:

Verbindung	Eigenschaften des Präparats	Ausbeute im Durchschnitt	Darstellungsmethode
β -Methylglutarsäurediäthylester	Sdp. _{17 mm} 117—121°; Sdp. _{764 mm} 234,5—235,5°	—	Esterifizieren mittels Alkohol und Schwefelsäure von nach Day und Thorpe ²⁹⁾ dargestellter β -Methylglutarsäure
Diketo - aposantensäurediäthylester	Schmp. 105—106°	—	Nach Dieckmann ³⁰⁾
Diketo - santensäurediäthylester	Schmp. nach 2 malig. Umkrystall. aus Äther 48—50°	45% (der Rest war Neutralöl, ganz wie bei der Synthese von Camphersäure)	Analogie mit Komppa ³¹⁾
Mono-oxyasantensäure	—	88% Rohprodukt	Analogie m. Komppa ³¹⁾ , doch wurde NaOH anstatt Ba(OH) ₂ verwendet
Isosantensäure	—	Etwa 22% bei Verwendung von roher Oxyasantensäure, etwa 60% bei Verwendung von kryst. Monoxyasantensäure	Analogie mit Komppa ³¹⁾
Cis-Allosantensäureanhydrid	—	50% (als Nebenprodukt eine nicht einheitliche, nicht Anhydrid bildende Säure)	Hydrierung nach Skita ³²⁾ , Behandlung mit Acetylchlorid bei 20°

II. Die Mono-oxyasantensäure

Wenn das isolierte rohe Reduktionsprodukt nach der Behandlung des Diketo-santensäurediäthylesters mit Natriumamalgam mit der etwa 10fachen Menge Äther versetzt und mit einem Glasstabe gerieben wurde, fiel ein weißer, feinkörniger krystallisierter Körper aus. Er wurde in allem 3mal aus Äther umkrystallisiert und wurde dabei in mehrere Milli-

²⁹⁾ J. N. E. Day u. J. F. Thorpe, Journ. chem. Soc. London 117, 1469 (1920).

³⁰⁾ W. Dieckmann, Ber. 32, 1932 (1899).

³¹⁾ G. Komppa, Ann. Chem. 370, 126 (1909).

³²⁾ W. Hüchel, Katalyse mit kolloiden Metallen, Leipzig 1927, S. 15.

meter langen, schönen flachen, doppelbrechenden Krystallprismen erhalten. Schmp. 159—161°.

125,7, 117,1 mg Subst.: 246,7, 229,7 mg CO₂, 80,6, 74,4 mg H₂O.

C ₉ H ₁₄ O ₆	Ber. C 59,44	H 6,98
Gef. „	59,53, 59,50	„ 7,18, 7,11

Titrierung:

Hier wie meistens im folgenden wurde mit alkoholischer Kalilauge unter Verwendung einer 5 ccm Bürette und Phenolphthalein als Indicator titriert:

33,4, 87,7 mg der Säure: 4,38, 4,96 ccm 0,0744 n-KOH.

$\frac{1}{2}$ C₉H₁₄O₆ Ber. Äquiv.-Gew. 101,1 Gef. Äquiv.-Gew. 102,5, 102,2

Die Mono-oxysantensäure ist leicht löslich in Wasser und in Alkohol, ziemlich schwer löslich in Äther und praktisch unlöslich in Benzol. Bestenfalls wurde von 40 g Rohprodukt 13 g in krystallisierter Form erhalten, gewöhnlich aber nur etwa 10%.

III. Die Isosantenensäure

Bei Verwendung roher Oxysantensäure als Ausgangsmaterial für die Darstellung der Isosantenensäure konnten nur etwa 20% des Reaktionsproduktes in krystallisierter Form erhalten werden. Aus krystallisierter Mono-oxysantensäure resultierten aber etwa 60% der theor. Ausbeute und die Isosantenensäure war dabei von Anfang an viel reiner. Die auf letztgenannte Weise erhaltene, mit Natriumamalgam in Sodalösung unter Einleiten von Kohlendioxyd gereinigte, 3 mal aus Wasser umkrystallisierte Isosantenensäure schmolz bei 198—199° unter Braunfärbung. Der Schmelzpunkt änderte sich nicht durch nochmalige Umkrystallisation aus Wasser.

4,890, 2,028 mg Subst.: 10,530, 4,360 mg CO₂, 2,920, 1,230 mg H₂O.

C ₉ H ₁₂ O ₄	Ber. C 58,67	H 6,57
Gef. „	58,73, 58,63	„ 6,68, 6,79

Titrierung:

32,9, 38,6 mg der Säure verbrauchten 3,496, 4,119 ccm 0,100 n-KOH.

$\frac{1}{2}$ C₉H₁₂O₄ Ber. Äquiv.-Gew. 92,0 Gef. Äquiv.-Gew. 94,1, 93,7

Die Isosantenensäure krystallisiert in ziemlich kurzen prismatischen Krystallen. Sie löst sich in Wasser, Äther, Alkohol und Eisessig, aber in Benzol und in Petroläther ist sie schwer löslich. Sie ist deutlich ungesättigt und entfärbt bei Zimmer-

temperatur schnell die zu ihrer Überführung in die entsprechende Dioxysäure nötige Menge sodaalkalischer Peranganatlösung.

Bei 3 stündigem Behandeln der Isosantenensäure mit 3,3 mal ihrem eigenem Gewicht Acetylchlorid erhält man bei darauffolgender Aufarbeitung mittels Natriumbicarbonatlösung (vgl. näheres unter IV) den weitaus größten Teil der Säure unverändert zurück.

IV. Darstellung der Cis-Allosantensäure aus der Isosantenensäure

Die Isosantenensäure wurde nach dem Keimverfahren von Skita unter folgenden Bedingungen hydriert:

Die Impflösung wurde nach einer Vorschrift von Hüchel³³⁾ durch Reduzieren einer Platinchloridchlorwasserstofflösung mit Hydrazinhydrat unter Verwendung von Gummi arabicum als Schutzkolloid dargestellt. Konzentration 7,1 mg Pt/ccm. 10 ccm dieser Lösung wurden mit 5 ccm Platinchloridchlorwasserstofflösung (38 mg Pt/ccm), 4 ccm 5% Gummiarabikumlösung und 6 ccm Wasser versetzt. Damit wurde 1,158 g Isosantenensäure, in 20 ccm Eisessig und 1 ccm konz. Salzsäure gelöst, unter Verwendung einer Willstätterschen Schüttelbirne und der Überdruckapparatur von Frank³⁴⁾ hydriert. Temp. 17°. Bar. 755 mm. Überdruck 53 cm Hg. Die Hauptreaktion dauerte etwa 5 Stunden; um die Reaktion zu vollenden, wurden schließlich noch 8 ccm der kolloiden Platinslösung hinzugefügt und noch 2 Stunden geschüttelt. Der Wasserstoffverbrauch betrug 87,6 ccm anstatt 88,6 ccm berechnet.

Der Inhalt der Schüttelbirne wurde danach mit Äther extrahiert, die ätherische Lösung mit Natriumsulfat getrocknet und durch Abdestillieren und zuletzt Verdunsten in einer Schale auf dem Wasserbad von Äther und Essigsäure befreit. Der Rückstand wurde in Sodalösung gelöst und zur Oxydierung von kleinen Mengen nicht hydrierter Isosantenensäure bei Zimmertemperatur mit Kaliumpermaugnatlösung behandelt. Dann wurde mit Natriumbisulfit entfärbt, mit Salzsäure angesäuert und mit Äther extrahiert. Nach Trocknen mit Natriumsulfat und Verdunsten des Lösungsmittels wurde der Rückstand mit 3,3 mal seines eigenen Gewichts Acetylchlorid 3 Stunden bei Zimmertemperatur behandelt. Nach Verdunsten von überschüssigem Acetylchlorid bei Zimmertemperatur wurde wieder in Äther aufgenommen und mittels Natriumbicarbonatlösung, wie bei den Camphersäuren gebräuchlich ist³⁵⁾, in anhydridbildenden und nicht anhydridbildenden Anteil geschieden.

³³⁾ W. Hüchel, Katalyse mit kolloiden Metallen, Leipzig, 1927, S. 15.

³⁴⁾ H. Frank, Chem.-Ztg. 37, 958 (1923).

³⁵⁾ G. Komppa, Ann. Chem. 370, 126 (1909).

Der erstere betrug bei drei ungefähr wie oben ausgeführten Hydrierungen stets 65—68% des gesamten Hydrierungsproduktes.

Das erhaltene rohe Cis-Allosantensäureanhydrid wurde durch 2 maliges Auflösen in Aceton und vorsichtiges Ausfällen mit Wasser gereinigt. Schmp. 92,5°. (Eine Mischprobe mit Santensäureanhydrid schmolz bei 85—88°.)

4,879, 4,760 mg Subst.: 11,525, 11,240 mg CO₂, 3,120, 3,090 mg H₂O.

C ₉ H ₁₄ O ₃	Ber. C 64,25	H 7,20
	Gef. „ 64,42, 64,40	„ 7,16, 7,26

Das Cis-Allosantensäureanhydrid krystallisiert außerordentlich leicht in langen, sehr schmalen und feinen Nadeln, die in Äther, Alkohol, Aceton und in Benzol leicht, in Petroläther dagegen sehr träge löslich sind.

Durch Erwärmen mit alkoholischer Kaliumhydroxydlösung (Sodalösung führt zu demselben Resultat) und darauffolgendem Ansäuern mit Salzsäure und Aufnehmen in Äther wurde aus dem Anhydrid die freie Cis-Allosantensäure gewonnen. Schmelzpunkt nach 2 maligem Umkrystallisieren aus Wasser 151—152°.

1,380, 4,941 mg Subst.: 2,940, 10,530 mg CO₂, 0,950, 3,320 mg H₂O.

C ₉ H ₁₄ O ₄	Ber. C 58,03	H 7,58
	Gef. „ 58,10, 58,12	„ 7,70, 7,52

Titrierung von synthetischer Cis-Allosantensäure:

42,2, 32,9 mg der Säure verbrauchte 4,469, 3,467 cem 0,100 n-KOH.

1/2 C ₉ H ₁₄ O ₄	Ber. Äquiv.-Gew. 93,1	Gef. Äquiv.-Gew. 94,4, 94,9
---	-----------------------	-----------------------------

Die Cis-Allosantensäure ist in Wasser, Äther, Alkohol und Eisessig löslich; in Chloroform und in Benzol löst sie sich auch beim Erwärmen schwer, in Petroläther ist sie praktisch unlöslich. Beim Verdunsten der alkoholischen Lösung bilden sich kreuzförmig angeordnete Zwillingskrystalle; die Kreuzarme sind etwa gleich lang und bilden dem Anscheine nach rechte Winkel miteinander. Die Cis-Allosantensäure ist in Wasser leichter löslich als die Santensäure.

3. Nicht anhydridbildende Santensäuren

I. Die Trans-Santensäure

Die Trans-Santensäure wurde aus gewöhnlicher Santensäure durch Umlagerung mit Salzsäure in Eisessiglösung nach dem bei den Campher- und Isofenchosäuren von Aschan und

Havulinna³⁰⁾ verwendeten Verfahren dargestellt und ganz nach dem genannten Vorbild von nicht veränderter Santensäure getrennt. Die Ausbeute an nicht anhydridbildender Säure betrug nur etwa 30%. Durch wiederholte Behandlung mit Acetylchlorid und schließlich 3maliges Umkrystallisieren aus Wasser wurde die Trans-Santensäure gereinigt. Schmelzpunkt 166—167°. Eine Mischprobe mit Santensäure (Schmelzpunkt 171°) schmolz bei 105—120°.

Analyse der Trans-Santensäure:

4,735, 3,858 mg Subst.:	10,180, 8,255 mg CO ₂ ,	3,230, 2,610 mg H ₂ O.
C ₉ H ₁₄ O ₄	Ber. C 58,03	H 7,58
	Gef. „ 58,35, 58,36	„ 7,63, 7,57

Titrierung:

34,7, 32,8 mg der Säure	verbrauchten 3,746, 3,583 ccm	0,100 n-KOH.
1/3 C ₉ H ₁₄ O ₄	Ber. Äquiv.-Gew. 93,1	Gef. Äquiv.-Gew. 92,6, 91,5

Die Säure ist in Wasser, Äther, Alkohol, Eisessig und Chloroform löslich; in Benzol löst sie sich sehr träge. Sie krystallisiert entweder in kurzen Prismen oder auch sternförmig verzweigten Büscheln von Krystallnadeln. In beiden Fällen ist der Schmelzpunkt derselbe.

Beim Erhitzen von Trans-Santensäure im Sandbade bis auf 320° sublimierte Santensäureanhydrid; Schmelzpunkt nach 2maliger Reinigung durch Auflösen in Aceton und Ausfällung mit Wasser 111,5—113°; eine Mischprobe mit einem bei 113 bis 114° schmelzenden Santensäureanhydrid schmolz bei 112 bis 113,5°.

II. Trans-Allosantensäure

0,55 g Cis-Allosantensäure (Schmp. 151—152°) wurde mit 0,27 ccm Eisessig und 0,04 ccm konz. Salzsäure versetzt und nach Aschan und Havulinna³⁰⁾ im zugeschmolzenen Rohr 12 Stunden bei 180—185° erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde nach dem Trocknen auf dem Wasserbade mit Acetylchlorid, wie oben betreffs der Cis-Allosantensäure beschrieben ist, in Anhydrid (0,122 g) und nicht Anhydrid bildenden Anteil (0,201 g) aufgeteilt. Der letztgenannte wurde 2 mal aus Wasser

³⁰⁾ O. Aschan u. V. Havulinna, Öfversigt af Finska Vetenskaps-societetens Förhandlingar, 59 A, Nr. 10 (1916/17).

umkrystallisiert. Schmelzpunkt der so erhaltenen Trans-Allosantensäure 129—130°; eine Mischprobe mit einem Präparat Trans-Santensäure mit dem Schmp. 161° schmolz bei 108 bis 122°; eine andere Mischprobe mit Cis-Allosantensäure vom Schmp. 151° schmolz bei 120—130°.

Analyse von Trans-Allosantensäure:

4,758, 4,720 mg Subst.:	10,140, 10,090 mg CO ₂ ,	3,170, 3,200 mg H ₂ O.
C ₉ H ₁₄ O ₄	Ber. C 58,03	H 7,58
	Gef. „ 58,12, 58,30	„ 7,48, 7,59

Die Säure krystallisiert in spitzen, lanzettförmigen Krystallen, die in Alkohol, Eisessig und Chloroform leicht, in Wasser, Äther und Benzol etwas träger löslich sind und in Petroläther sich praktisch nicht lösen.

4. Darstellung der Cis-Allosantensäure durch Hydrierung der Santensäure

Eine Menge von 1,034 g Santensäure vom Schmp. 169—170° wurde ungefähr wie oben unter Überschrift 2 V von der Isosantensäure beschrieben worden ist, nach Skita hydriert. Impflösung: 11 ccm, im ganzen 78,1 mg Pt enthaltend, außerdem noch 5 ccm Platinchloridchlorwasserstofflösung (38 mg Pt/ccm), 4 ccm 5% Gummi arabicumlösung, 5 ccm Wasser und 1 ccm konz. Salzsäure. Die Isosantensäure war in 20 ccm Eisessig gelöst. Der Überdruck war 76 cm Hg, der Luftdruck 751 mm und die Temperatur 18°. Die Reduktion der Santensäure war schon nach 2 1/2 Stunde vollständig.

Beim Behandeln des Reaktionsproduktes mit Acetylchlorid und Natriumbicarbonatlösung wie oben (Überschrift 2 IV) wurden 0,40 g Anhydrid und 0,24 g nicht Anhydrid bildende Säure erhalten. Schmelzpunkt des Anhydrids nach 3 maliger Reinigung durch Auflösen in Aceton und Ausfällen mit Wasser 92°; eine Mischprobe mit Cis-Allosantensäureanhydrid vom Schmp. 92,5° schmolz bei 92,5°. Die Krystallform und die Krystallisierfähigkeit waren gleich wie bei dem synthetischen Cis-Allosantensäureanhydrid.

Mikroanalyse von aus Santensäure erhaltenem Cis-Allosantensäureanhydrid:

4,744, 1,762 mg Subst.:	11,170, 4,160 mg CO ₂ ,	3,040, 1,110 mg H ₂ O.
C ₉ H ₁₂ O ₃	Ber. C 64,25	H 7,20
	Gef. „ 64,22, 64,39	„ 7,17, 7,05

Eine Probe des Anhydrids wurde mit Sodalösung unter Erwärmen hydrolysiert. Dabei wurde Cis-Allosantensäure er-

erhalten, die nach einmaliger Umkrystallisierung bei 149° schmolz; die geringe Menge reichte zur weiteren Reinigung nicht aus.

5. Untersuchung der Isosantensäure von Aschan

Durch freundliches Entgegenkommen von Professor Ossian Aschan erhielt ich zur Untersuchung ein seinerseits von ihm dargestelltes Präparat Isosantensäure³⁷⁾ mit dem Schmp. 121° bis 123°. Diese Isosantensäure war aus der Mutterlauge erhalten worden, die bei der Oxydation von rohem α -Santenol mit Permanganat resultierte, nachdem die Santensäure abfiltriert worden war.

0,303 g Isosantensäure wurde mit Acetylchlorid und Bicarbonat behandelt, wie oben unter Überschrift 2 IV beschrieben worden ist. Dabei wurde 0,122 g Anhydrid und 0,109 g nicht Anhydrid bildender Anteil erhalten. Das Anhydrid wurde durch zweimaliges Auflösen in Aceton und Ausfällen mit Wasser gereinigt und danach einmal aus wasserhaltigem Alkohol umkrystallisiert. Schmp. 91—92°; eine Mischprobe mit einem Präparat synthetischen Cis-Allosantensäureanhydride vom Schmelzpunkt 90—91° schmolz bei 90—92°. In der Isosantensäure von Aschan findet sich also Cis-Allosantensäure.

Der aus der Bicarbonatlösung erhaltene Anteil wurde noch einmal mit Acetylchlorid und Bicarbonat wie oben behandelt. Der dabei erhaltene nicht anhydridbildende Anteil (0,53 g) wurde einmal aus Wasser umkrystallisiert. Schmp. 162,5—168°. Hier lag also eine etwas unreine Santensäure vor.

Die umkrystallisierte Säure reichte zur Überführung in Anhydrid nicht aus, aber aus der Mutterlauge bei der letzten Umkrystallisierung wurden durch Eindunsten 0,014 g Säure erhalten. Sie wurde wie gewöhnlich bei Zimmertemperatur mittels Acetylchlorid in Anhydrid übergeführt. Das Anhydrid wurde zur Reinigung in Aceton gelöst und mit Wasser ausgefällt. Schmp. 110—112°; eine Mischprobe mit Santensäureanhydrid (Schmp. 115—116°) schmolz bei 110—112°. Hier lag also unreines Santensäureanhydrid vor.

Aus alledem folgt, daß von den beiden Säuren, aus denen die Isosantensäure von Aschan besteht, die Cis-Allosantensäure und die Santensäure, die erstgenannte bei Einwirkung von Acetylchlorid leichter Anhydrid bildet.

³⁷⁾ O. Aschan, Öfversigt af Finska Vetenskaps-societetens Förhandlingar, 53 A, No. 8 (1910).

6. Überführung von Santensäure in Santenon

I. Darstellung von Homosantensäure

a) Über Santolid

 α) Hydrierung von Santensäureanhydrid

Santensäureanhydrid wurde nach Sabatier und Senderens hydriert. Auf Tontellerscherben wurde aus Nickelnitratlösung mittels der theoretischen Menge Natriumhydroxyd Nickelhydroxyd niedergeschlagen und daraus durch Glühen im Nickeltiegel und Reduzieren mit Wasserstoff 3 Stunden bei 320° der Katalysator dargestellt. 18,1 g Santensäureanhydrid wurden in das Hydrierungsrohr einsublimiert und erst 4 1/2 Stunde bei 220° und dann noch 30 Stunden bei etwa 280° hydriert. Das Hydrierungsprodukt wurde in Äther aufgenommen. Nach Trocknung mit Natriumsulfat wurde das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand bei vermindertem Druck destilliert, wobei Schäumen und teilweises Verharzen wahrgenommen wurde. Hauptfraktion (4,2 g) Sdp._{26 mm} 141—148°, Schmelzpunkt 41—42°. Analyse:

231,6, 249,5 mg Subst.: 585,7, 632,4 mg CO₂, 195,1, 211,7 mg H₂O.

C ₉ H ₁₄ O ₂	Ber. C 70,08	H 9,16
C ₉ H ₁₄ O ₂ + 1/6 H ₂ O	Ber. „ 69,07	„ 9,18
	Gef. „ 68,97, 69,13	„ 9,43, 9,49.

Hier lag also nicht ganz reines, dem α -Campholid entsprechendes, Santolid vor; jedenfalls zeigen die Analysen, daß die Hydrierung in erwarteter Richtung gegangen war.

Das erhaltene unreine Santolid war in Äther, Benzol und Chloroform leicht, in Alkohol, Petroläther und Eisessig etwas träger löslich; in Natriumhydroxydlösung von Zimmertemperatur löst es sich nach einiger Zeit vollständig auf.

 β) Homosantensäure-mononitril, aus Santolid dargestellt

2,4 g Santolid vom Schmp. 41—42° wurde mit Cyankalium im zugeschmolzenen Rohr, ganz in Analogie mit der Darstellung der Homocamphersäure nach Haller³⁹⁾ erwärmt. Das mit verdünnter Schwefelsäure freigemachte Nitril wurde mittels Äther isoliert und aus mit 10% Äthyläther versetztem Petroläther (Sdp. 35—60°) 3 mal umkrystallisiert. Schmp. 103°. [Vgl. Überschrift b) α) unten!]

³⁹⁾ Haller, Compt. rend. 122, 448 (1896).

4,402, 3,060 mg Subst.: 10,695 mg CO₂, 3,290 mg H₂O. — 0,206 ccm N₂ bei 761 mm und 22°.

C ₁₀ H ₁₆ O ₂ N	Ber. C 66,25	H 8,95	N 7,78
	Gef. „ 66,26	„ 8,36	„ 7,80

Das Homosantensäuremononitril ist in Äther, Alkohol und Benzol leicht löslich, in Petroläther und in Wasser schwer löslich.

γ) Homosantensäure, durch Verseifen seines Mononitriles dargestellt.

0,37 g Homosantensäuremononitril wurde in 3 ccm Eisessig gelöst und mit 4 ccm konz. Salzsäure versetzt, worauf das Ganze 6 Stunden auf dem kochenden Wasserbade erwärmt wurde. Beim Erkalten krystallisierte die Homosantensäure in schönen großen Krystallblättern aus, die filtriert und einmal aus Wasser umkrystallisiert wurden. Schmp. 163—164°. (Der Schmelzpunkt der ganz reinen Homosantensäure ist 164,5 bis 165,5°.) [Vgl. Überschrift b) β) unten!]

4,724, 1,165 mg Subst.: 10,860, 2,565 mg CO₂, 3,350, 0,880 mg H₂O.

C ₁₀ H ₁₆ O ₄	Ber. C 59,96	H 8,06
	Gef. „ 59,81, 60,05	„ 7,94, 7,97

[Eine Titrierung von Homosantensäure vgl. unten, Überschrift b) β).]

Die Homosantensäure ist in heißem Wasser, absolutem Alkohol, Eisessig und Äther leicht löslich, in kaltem Wasser und in Benzol schwerer, in Petroläther beinahe unlöslich. Die Säure bildet mit Acetylchlorid bei Zimmertemperatur nicht Anhydrid.

b) Über Homosantensäuremononitril, aus Santenon dargestellt

α) Homosantensäuremononitril aus Santenon

Die Synthese wurde in Analogie mit der Darstellung des Cyanamphers von Haller³⁹⁾ ausgeführt.

Das ohne Zweifel als Zwischenprodukt gebildete Cyanantenon lagerte bei der Aufarbeitung des Produktes ein Wassermolekül an und ging in Homosantensäuremononitril über. Dieses

³⁹⁾ Haller, Compt. rend. 87, 848 (1878); Jahresbericht 1878.

wurde mit Salzsäure freigemacht, in Äther aufgenommen, im Soxhletapparat aus Petroläther umkrystallisiert und noch 2 mal durch Auflösen in Alkohol, Zusatz von Wasser und Eindampfen zur Krystallisation bei Zimmertemperatur gereinigt. Schmelzpunkt 105° ; eine Mischprobe mit aus Santolid dargestelltem Homosantensäuremononitril (Schmp. 103°) schmolz bei 103° .

3,185, 3,145 mg Subst.: 0,213, 0,218 ccm N_2 (765, 756 mm, 20, 22°).

$C_{10}H_{16}O_3N$ Ber. N 7,73 Gef. N 7,94, 7,98

β) Homosantensäure, durch Verseifen des aus Santenon erhaltenen Mononitrils dargestellt

Beim Kochen von 8,5 g aus Santenon dargestellten Homosantensäuremononitrils mit Kalilauge wurde Homosantensäure erhalten, die durch Ansäuern mit Salzsäure und Extraktion mit Äther isoliert wurde. Ausbeute Rohsäure 6,25 g. Diese wurde 4 mal aus heißem Wasser umkrystallisiert, wobei Tierkohle 2 mal verwendet wurde. Schmp. $164,5-165,5^{\circ}$.

Titrierung:

232,7, 226,0 mg der Säure verbrauchten 23,06, 22,85 ccm 0,100 n-NaOH.

$\frac{1}{2} C_{10}H_{16}O_4$ Ber. Äquiv.-Gew. 100,1 Gef. Äquiv.-Gew. 100,9, 101,1

139,1 mg Subst.: 306,7 mg CO_2 , 98,9 mg H_2O .

$C_{10}H_{16}O_4$ Ber. C 59,96 H 8,06
Gef. „ 60,13 „ 7,96

Stimmte in Krystallform und Löslichkeit ganz mit der aus Santolid dargestellten Homosantensäure überein.

c) Über Santenoncarbonsäureester

a) Santenoncarbonsäure

Diese Säure wurde aus Santenon, Natriumamid und Kohlendioxyd dargestellt nach einem Verfahren, das mit der Darstellung der Camphocarbonsäure nach Brühl⁴⁰⁾ ganz analog war.

Die mit Salzsäure freigemachte Santenoncarbonsäure wurde mittels Äther isoliert. Die Ausbeute roher Santenoncarbonsäure betrug bei Verwendung von 14–23 g Santenon 61–71%

⁴⁰⁾ J. W. Brühl, Ber. 36, 1306 (1903).

der Theorie. Die Rohsäure wurde einmal aus Äther und einmal aus heißem Wasser umkrystallisiert. Schmp. 109°. Bei 9 mm Druck und 100° sublimiert die Säure und setzt sich an den kälteren Teilen der Apparatur wieder krystallinisch ab; der Schmelzpunkt wird doch durch die Sublimation nicht höher.

284,0, 148,5 mg Subst.: 566,6, 860,2 mg CO₂, 159,3, 104,8 mg H₂O.

C ₁₀ H ₁₄ O ₃	Ber. C 65,89	H 7,75
Gef. „	66,04, 66,15	„ 7,82, 7,90

Titrierung:

66,4, 63,8 mg der Säure verbrauchten 4,565, 4,365 ccm 0,0801 n-NaOH.

C ₁₀ H ₁₄ O ₃	Ber. Äquiv.-Gew. 182,1	Gef. Äquiv.-Gew. 181,6, 182,5
--	------------------------	-------------------------------

Die Santenoncarbonsäure löst sich in Wasser und in Äther etwas träge, leicht in Alkohol und in Eisessig, schwer in Benzol und fast nicht in Petroläther. Die Säure krystallisiert in Nadeln. Sie gibt in alkoholischer Lösung mit Ferrichlorid eine schöne Blaufärbung, die langsam ins Bläßgrüne übergeht.

β) Santenoncarbonsäureäthylester

Rohe Santenoncarbonsäure (5,2 g) wurde mit absolutem Äthylalkohol (7,6 g) unter Sättigung mit Chlorwasserstoff verestert, analog mit der Darstellung der Camphocarbonsäureester nach Brühl.⁴¹⁾ Nach der üblichen Verarbeitung wurde der Ester destilliert, Sdp._{23 mm} 151—156°. Ausbeute 4,1 g, 68% der Theorie.

130,6, 122,4 mg Subst.: 327,3, 806,8 mg CO₂, 102,9, 95,2 mg H₂O.

C ₁₂ H ₁₆ O ₃	Ber. C 68,58	H 8,63
Gef. „	68,35, 68,36	„ 8,82, 8,70

$d_4^{20} = 1,0563$, $n_D^{20} = 1,46623$.

Die Molekularrefraktion = 55,12; berechnet für die Ketoform 54,88; für die Enolform 56,05.

γ) Homosantensäurediäthylester und deren Verseifung zur Homosantensäure

4,1 g Santenoncarbonsäureester wurden mittels Natriumalkoholat in zugeschmolzenem Rohr in Homosantensäure-äthyl-

⁴¹⁾ J. W. Brühl, Ber. 24, 3391 (1891).

ester übergeführt, analog mit der Überführung von Camphocarbonsäureester in Homocamphersäureester nach Haller.⁴⁸⁾ Der Homosantensäureester wurde destilliert: Sdp._{15 mm} 147 bis 148°. Ausbeute nur 0,8 g.

127,1, 4,851 mg Subst.: 307,1, 11,760 mg CO₂, 109,3, 4,090 mg H₂O.

C ₁₄ H ₂₄ O ₄	Ber. C 65,58	H 9,44
	Gef. „ 65,90, 66,12	„ 9,82, 9,43

Der etwas zu hohe Gehalt an Kohlenstoff ist wahrscheinlich auf einen geringen Gehalt an unverändertem Santenoncarbonsäureester zurückzuführen.

Der Homosantensäureester wurde mit wasserhaltigem, alkoholischem Kali verseift. Die erhaltene, mit Salzsäure freigemachte Homosantensäure wurde mittels Äther isoliert und 2 mal aus Wasser umkrystallisiert, das erstemal unter Verwendung von Tierkohle. Schmp. 164—164,5°; eine Mischprobe mit aus Santenon über Homosantensäuremononitril dargestellte Homosantensäure (Schmp. 164,5—165,5°) schmolz bei 165°.

II. Trockene Destillation von homosantensaurem Calcium

(Vgl. in der Campherreihe Bredt und Rosenberg!⁴⁹⁾)

3,5 g umkrystallisierte Homosantensäure (Schmp. 158—159°) wurde mit filtriertem Kalkwasser neutralisiert (Indicator: Phenolphthalein). Die Lösung wurde auf dem Wasserbad zur Trockne gedampft. Das so erhaltene Calciumsalz der Homosantensäure (4,5 g) wurde mittels einem Metallbad in einem kleinen, an Kühler und Vorlage angeschlossenen Fraktionierkölbchen im Kohlendioxidstrome ebenso weit erwärmt, daß Zersetzung langsam eintrat. Ein grügelbes Öl destillierte über; nur wenig weiße Dämpfe traten auf.

Das Öl wurde mit Wasserdampf überdestilliert und in Äther aufgenommen. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels wurde der Rückstand in Alkohol gelöst und auf gewöhnliche Weise mit Semicarbazidchlorhydrat und Kaliumacetat versetzt. Dabei wurde ein Semicarbazon erhalten, das 2 mal aus Alkohol umkrystallisiert wurde. Schmp. 228—229°; eine Mischprobe mit Semicarbazon von aus α -Santenol durch Oxydation mit Chromsäure dargestelltem Santenon schmolz bei 228—229°.

⁴⁸⁾ Haller, Compt. rend. 110, 410 (1890).

⁴⁹⁾ J. Bredt u. M. v. Rosenberg, Ann. Chem. 289, 5 (1896).

5,162 mg Subst.: 11,666 mg CO₂, 4,000 mg H₂O. — 2,574 mg Subst.:
0,488 ccm N₂ (23°, 756 mm).

C ₁₀ H ₁₇ ON ₂	Ber. C 61,49	H 8,78	N 21,58
	Gef. „ 61,68	„ 8,67	„ 21,75

Aus dem Semicarbazon wurde das Keton durch Versetzen mit Oxalsäure und Destillation mit Wasserdampf nach Palmén⁴⁴⁾ freigemacht, auf Filterpapier getrocknet und aus einer kleinen Retorte destilliert. Schmp. 50°; eine Mischprobe mit aus α -Santenol mittels Chromsäure in Eisessiglösung nach Palmén⁴⁴⁾ dargestelltem Santenon (48—49°), schmolz bei 49—49,5°.

Daß durch trockne Destillation des homosantensauren Calciums Santenon erhalten worden war, wird noch durch folgenden Versuch bestätigt:

0,17 g des Ketons wurden mit alkalischer Kaliumpermanganatlösung oxydiert, wie bei der Darstellung der Santensäure nach Aschan.⁴⁵⁾ Das Reaktionsprodukt, 0,114 g, war Santensäure vom Schmp. 168—170°; eine Mischprobe mit Santensäure vom Schmp. 171° schmolz bei 171°.

7. Umlagerung von α -Santenol mit Natriumalkoholat

α -Santenol wurde mit Natriumalkoholat und Natriummetall umgelagert, etwa wie bei der Überführung von Isoborneol in Borneol:

21 g α -Santenol (Schmp. 77—80°) wurde in 30 g Paraffinöl gelöst. Eine Lösung von 5 g Natrium in absolutem Alkohol (überschüssiger Alkohol war auf dem Wasserbad abdestilliert worden) wurde nebst 4 g fein zerschnittenem Natrium zugesetzt. Das Gemisch wurde 48 Stunden im Ölbad unter Rückflußkühlung auf 180—220° erwärmt. Danach wurde das Produkt mit Wasserdampf destilliert und das Destillat mit Äther extrahiert. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels wurde der Rückstand destilliert. Siedepunkt der Hauptfraktion (12,5 g) 188—195° (unkorr.). Sie war farblos und halbfest und wurde 2 mal aus Petroläther (Sdp. 30—50°) unter großem Verlust an Substanz umkristallisiert. Schmp. 105—106°. Merkwürdigerweise schmolz eine Mischprobe mit einem Präparat α -Santenol vom Schmp. 82° bei 97—99°; ein analoges Verhalten ist von Komppa⁴⁶⁾ für ein Gemisch von α -Santenol mit einem strukturisomeren Alkohol wahrgenommen worden.

⁴⁴⁾ J. Palmén, *Diss.*, Helsingfors 1914, S. 91—93.

⁴⁵⁾ O. Aschan, *Öfversigt af Finska Vetenskaps societetens Förhandlingar*, 58 A, Nr. 8 (1910).

⁴⁶⁾ G. Komppa, *Ann. Chem.* 497, 120 (1932).

4,820, 3,684 mg Subst.: 18,615, 10,295 mg CO₂, 4,980, 3,680 mg H₂O.

C ₉ H ₁₆ O	Ber. C 77,07	H 11,51
	Gef. „ 77,04, 77,26	„ 11,52, 11,33

1,25 g des oben beschriebenen rohen Umlagerungsprodukts wurde mit alkalischer Permanganatlösung oxydiert wie bei der Darstellung der Santensäure aus α -Santenol nach Aschan.⁴⁷⁾ Das Oxydationsprodukt erwies sich als Santensäure vom Schmp. 170—170,5°; eine Mischprobe mit aus α -Santenol dargestellter Santensäure (Schmp. 170,5°) schmolz bei 170,5°.

Zum Vergleich wurde eine Probe Santenonalkohol (vgl. Wallach⁴⁸⁾ durch Reduktion von 3 g Santenon in alkoholischer Lösung mit 3,5 g Natrium dargestellt. Der Santenonalkohol wurde destilliert (Sdp. etwa 190°) und einmal aus Petroläther vom Sdp. 30—50° unkrystallisiert. Schmp. 101—103°. Semmler und Bartelt⁴⁹⁾ geben den Schmp. 91 bis 92° an. Eine Mischprobe mit dem oben beschriebenen Umlagerungsprodukt von α -Santenol (Schmp. 105—106°) schmolz bei 104—106°.

Analyse des Santenonalkohols:

4,700 mg Subst.: 18,295 mg CO₂, 4,740 mg H₂O.

C ₉ H ₁₆ O	Ber. C 77,07	H 11,51
	Gef. „ 77,15	„ 11,29

Das aus α -Santenol mittels Natriumalkoholat erhaltene Umlagerungsprodukt ist also mit Santenonalkohol identisch.

8. Ein neues Verfahren zur Darstellung von Santenon

Es wurde ein bei Santenol früher nicht angewendetes, der Methode zur Oxydation von Isoborneol zu Campher⁵⁰⁾ nachgebildetes, einfaches Verfahren zur Darstellung von Santenon aus α -Santenol verwendet:

90 g rohes α -Santenol (Sdp._{767 mm} 192—200°, Schmp. 77—80°) wurden unter mechanischem Rühren in ein Gemisch von 130 ccm Salpetersäure von der Dichte 1,40 und 24 ccm Salpetersäure von der Dichte 1,50 binnen etwa 45 Minuten in kleinen Anteilen eingeführt, wobei durch Kühlung mit Eiswasser dafür gesorgt wurde, daß die Temperatur 20–25° betrug. Demnach wurde noch 2½ Stunde gerührt und dann die Reaktionslösung auf Eis gegossen. Die abgeschiedene Ölschicht wurde mit Sodälösung gewaschen, wobei das Öl halbfest wurde. Es wurde dann mit Wasserdampf destilliert; dabei schied sich festes Santenon im Kühler

⁴⁷⁾ O. Aschan, Öfersigt af Finska Vetenskapsocietetens Föreläsningar, 53 A, Nr. 8 (1910).

⁴⁸⁾ O. Wallach, Ann. Chem. 230, 225 (1885).

⁴⁹⁾ F. W. Semmler u. K. Bartelt, Ber. 40, 4465 (1907).

⁵⁰⁾ Chem. Industrie 29, 243.

und in der Vorlage ab. Das Santenon wurde filtriert, auf Filterpapier getrocknet und bei gewöhnlichem Druck destilliert. Sdp. 192—198°. Schmelzpunkt des Destillats 48—49°. Ausbeute 51 g.

Das aus diesem Santenon erhaltene Semicarbazon schmolz bei 227° bis 228°; eine Mischprobe mit Semicarbazon (Schmp. 227—228°) von aus α -Santenol mittels Oxydation mit Chromsäure in Eisessiglösung nach Palmén⁶¹⁾ hergestelltem Santenon schmolz bei 227—228°.

Als Nebenprodukt bei der oben beschriebenen Darstellung von Santenon scheint Santensäure aufzutreten, wenn auch in ziemlich unreiner Form.

Die Ausbeute an Santenon ist nach meinen Erfahrungen ungefähr die doppelte als bei den besten früher verwendeten Verfahren, und außerdem ist schon das erste Produkt von der gleichen Reinheit wie das nach der Chromsäuremethode dargestellte und dann der umständlichen und teuren Reinigung über das Semicarbazon unterworfenen Santenon.

⁶¹⁾ J. Palmén, Diss., Helsingfors 1914, S. 91—98.

Mitteilung aus dem Technisch-chemischen Laboratorium
der Pendschab Universität, Forman Christian College, Lahore (Indien)

Nachtrag und Berichtigung zu der Arbeit

„Über den Farbstoff des Akazienholzes“¹⁾

Von **Kushal Chand Gulati und Krishnasami Venkataraman**

(Eingegangen am 2. Mai 1933)

Prof. Dr. K. Brass teilt uns soeben mit, daß die Misch-Schmelzpunktsbestimmungen unseres synthetischen Pentahydroxyflavonpentacetats (Schmp. 225°) mit dem Pentacetyloxyfisetin aus Akazienholz sowie die unseres synthetischen Pentahydroxyflavonpentamethyläthers (Schmp. 148°) mit Pentamethyloxyfisetin keine Depression zeigen. Der direkte Vergleich des synthetischen 3, 7, 3', 4', 5'-Pentahydroxyflavons mit Oxyfisetin ergab deren Identität; das erstere zeigte den gleichen Zersetzungspunkt im Thieleschen Kupferblock wie das letztere, und die entwässerte Probe zersetzte sich bei 360°. Infolge der Dunkelfärbung bei 310—340° kann der Zersetzungspunkt nicht direkt im Schmelzpunktsröhrchen beobachtet werden.

Wir danken Herrn Prof. Brass bestens für das große Entgegenkommen, mit dem er die Vergleichung der synthetischen Substanzen mit den Naturprodukten ausführte.

Berichtigung

Auf S. 53 in Formel III lies: CH_2O — statt CH_2C —, und auf S. 55, Zeile 3 v. u. lies: 5, 8, 3', 4', 5'— statt 5, 8, 9', 4', 5'—.

Lahore, den 24. April 1933.

¹⁾ Dies. Journ. [2] 137, 53 (1933).

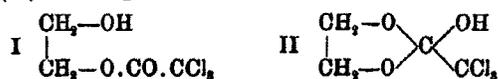
Mittteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Marburg

Untersuchungen über die Ring-Kettentautomerie bei partiell acylierten mehrwertigen Alkoholen, II

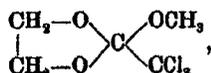
Von Hans Meerwein und Heinz Sönke

(Eingegangen am 3. Mai 1938)

Vor einiger Zeit¹⁾ haben wir nachgewiesen, daß das Trichlor-acetyl-glykol zu den tautomeren Verbindungen gehört, da es sowohl als wahres acyclisches Glykolderivat (I), als auch als cyclisches Orthotrichloressigsäure-derivat (II) zu reagieren vermag.



Mit Diazomethan entsteht ausschließlich der Methyläther der cyclischen Form



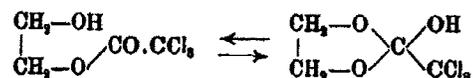
dessen Konstitution aus seiner Stabilität gegenüber Alkali, dem Vergleich mit dem auf anderem Wege dargestellten acyclischen Methyläther, sowie besonders deutlich daraus hervorgeht, daß es ebenso, wie bei anderen Orthosäureestern gelingt, die OCH_3 -Gruppe durch Erhitzen mit höhermolekularen Alkoholen in Gegenwart von etwas Salzsäure durch andere Alkoxygruppen zu ersetzen.

Andererseits reagiert das Trichlor-acetyl-glykol mit Acetylchlorid und Thionylchlorid in seiner acyclischen Form unter Bildung des Acetyl-trichloracetyl-glykols, $\text{CCl}_3\text{CO.O.CH}_2\text{.CH}_2\text{.O.CO.CH}_3$, bzw. des Trichloressigsäure- β -

¹⁾ Ber. 64, 2375 (1931).

chloräthylesters, $\text{CCl}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \text{Cl}$, deren Konstitution durch die Spaltung in Trichloressigsäure und Acetylglykol bzw. Äthylen-chlorhydrin beim Schütteln mit Wasser oder verdünntem Alkali einwandfrei festgestellt werden konnte.

Über die Lage des Gleichgewichts zwischen den beiden tautomeren Formen des Trichlor-acetyl-glykols



kann auf Grund seines chemischen Verhaltens nichts ausgesagt werden.

Wir haben zunächst versucht, durch eine Untersuchung der Ultraviolettabsorption des Trichloracetyl-glykols und seiner Derivate nach dieser Richtung hin nähere Aufschlüsse zu gewinnen, jedoch ohne Erfolg, da die Absorption der CO-Gruppe und der CCl_3 -Gruppe nahezu an der gleichen Stelle liegt und die Absorptionsbanden sich daher überlagern.

Dagegen konnte durch Bestimmung der Molekularrefraktion ein eindeutiges Ergebnis erzielt werden. Dies war möglich auf Grund der Feststellung, daß die acyclischen Derivate des Trichloracetyl-glykols, ebenso wie die Trichlor-essigester einwertiger Alkohole, eine normale Molekularrefraktion oder höchstens eine geringfügige Exaltation besitzen, während die einwandfrei cyclisch gebauten Äther des Trichloracetyl-glykols, welche, wie oben erwähnt, aus dem cyclischen Methyläther durch Umesterung gewonnen wurden, eine beträchtliche Depression von etwa 0,4—0,5 aufweisen. Dies ergibt sich aus folgender Tabelle:

I. Acyclische Derivate

Substanz	M_D		EM_D
	Ber.	Gef.	
$\text{CCl}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{OCH}_3$	32,31	32,51	+0,20
$\text{CCl}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$	36,98	37,12	+0,19
$\text{CCl}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \text{Cl}$	41,79	41,99	+0,20
$\text{CCl}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OCH}_3$	43,19	43,44	+0,25
$\text{CCl}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$	47,82	47,83	+0,01

II. Cyclische Derivate

Substanz	M _D		EM _D
	Ber.	Gef.	
$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \cdot \text{O} \\ \\ \text{C} \\ \\ \text{CH}_2 \cdot \text{O} \end{array} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \\ \diagdown \text{CCl}_3 \end{array}$	47,24	46,69	-0,55
$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \cdot \text{O} \\ \\ \text{C} \\ \\ \text{CH}_2 \cdot \text{O} \end{array} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \\ \diagdown \text{CCl}_3 \end{array}$	51,85	51,37	-0,48
$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \cdot \text{O} \\ \\ \text{C} \\ \\ \text{CH}_2 \cdot \text{O} \end{array} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \\ \diagdown \text{CCl}_3 \end{array}$	56,47	56,05	-0,42

Betrachtet man auf Grund dieser Feststellung die Molekularrefraktion des Trichloracetyl-glykols unter Berücksichtigung der für die acyclische und cyclische Form berechneten Werte an Hand folgender Zusammenstellung:

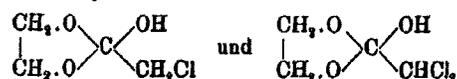
Formel	M _D		EM _D
	Ber.	Gef.	
HO · CH ₂ · CH ₂ · O · CO · CCl ₃	38,46	38,72	+0,27
$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \cdot \text{O} \\ \\ \text{C} \\ \\ \text{CH}_2 \cdot \text{O} \end{array} \begin{array}{l} \diagup \text{OH} \\ \diagdown \text{CCl}_3 \end{array}$	37,89	38,72	+0,83

so sieht man, daß bei Zugrundelegung der acyclischen Formel das Trichloracetyl-glykol die auch bei den übrigen Trichlor-essigestern beobachtete normale Exaltation von etwa 0,2 aufweist, während sich bei der Annahme der cyclischen Form an Stelle der zu erwartenden Depression von etwa 0,4—0,5 eine Exaltation von 0,83 ergibt. Es folgt daraus, daß im Gleichgewicht zwischen den beiden tautomeren Formen des Trichloracetyl-glykols die acyclische Form bei weitem überwiegt.

Daß sich trotzdem bei der Einwirkung von Diazomethan auf das Trichloracetyl-glykol ausschließlich der cyclische Methyläther bildet, erklärt sich dadurch, daß das Trichloracetyl-glykol in seiner cyclischen Form, als Derivat des Trichlor-äthylalkohols, einen weit stärker sauren Charakter besitzt und daher weit lebhafter mit Diazomethan reagiert als in seiner

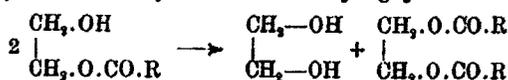
acyclischen Form. Man muß aus diesem Ergebnis ferner schließen, daß sich das Gleichgewicht zwischen den beiden tautomeren Formen schon bei gewöhnlicher Temperatur sehr rasch einstellt. Eine Trennung der beiden Formen, wie wir sie in unserer ersten Abhandlung für möglich gehalten haben, erscheint danach aussichtslos. Tatsächlich haben wir auch bei mehrfacher fraktionierter Destillation des Trichloracetyl-glykols im Hochvakuum aus Quarzgefäßen niemals eine Andeutung für eine derartige Trennungsmöglichkeit beobachten können.

Wir haben dann unsere Untersuchung auf das Dichloracetyl-glykol, $\text{CHCl}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$ und das Monochloracetyl-glykol, $\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$ ausgedehnt, um festzustellen, welchen Einfluß die Natur des Acylrestes auf die Neigung der Monoacyl-glykole in der cyclischen Form zu reagieren, ausübt. Hierbei haben wir die gleichen Methoden angewendet, die sich bei der Untersuchung des Trichloracetyl-glykols bewährt haben. Da das Mono- und Dichloracetyl-glykol in ihren cyclischen Formen



Derivate des β -Chloräthylalkohols bzw. β, β -Dichloräthylalkohols darstellen, dürfte man auf Grund der Untersuchungen von H. Meerwein und G. Hinz¹⁾ erwarten, daß sich beide Verbindungen in dieser Form leicht mit Hilfe von Diazomethan methylieren lassen würden.

In der Tat reagieren Mono- und Dichloracetyl-glykol lebhaft mit Diazomethan. Die Methylierung verläuft jedoch bei weitem nicht so glatt und eindeutig, wie beim Trichloracetyl-glykol. Neben den erwarteten Methyläthern erhält man vielmehr eine ganze Reihe von Nebenprodukten, deren Entstehung auf eine Disproportionierung der Monoacyl-glykole zu Glykol und Diacyl-glykolen



zurückzuführen ist, wie sie bereits von E. Fischer²⁾ bei partiell acylierten mehrwertigen Alkoholen beobachtet worden ist.

¹⁾ Ann. Chem. 484, 7 (1930).

²⁾ Ber. 53, 1634 (1920).

Diese intramolekulare Umesterung wird wahrscheinlich durch die bei der Methylierung stets als Nebenprodukt auftretenden basischen, stickstoffhaltigen Substanzen begünstigt.

Trotz dieser Nebenreaktionen war es uns möglich, die wahren Methyläther des Mono- und Di-chloracetyl-glykols in reinem Zustande zu isolieren.

Der Methyläther des Dichloracetyl-glykols stellt ein farbloses, esterartig riechendes Öl vom Sdp._{1,6} 69—70° dar. Die Verbindung erwies sich trotz der richtigen Zusammensetzung und des konstanten Siedepunktes als nicht einheitlich. Dies zeigt schon die gefundene Molekularrefraktion, die, wie die folgende Zusammenstellung zeigt, weder für den acyclischen, noch für den cyclischen Dichloracetyl-glykol-methyläther stimmende Werte ergibt:

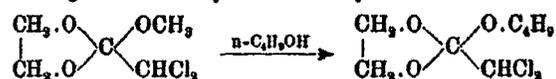
Gefunden M _D	Berechnet für	M _D	EM _D
88,07	CH ₂ O.CH ₂ .CH ₂ .O.CO.CHCl ₂	88,82	- 0,25
—	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{O} \quad \text{OCH}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_2\text{O} \quad \text{CHCl}_2 \end{array}$	87,75	+ 0,32

Unter Zugrundelegung der bei den beiden isomeren Methyläthern des Trichlor-acetyl-glykols beobachteten Exaltationen bzw. Depressionen läßt die gefundene Molekularrefraktion erkennen, daß hier ein Gemisch der beiden isomeren Methyläther vorliegen muß. Dies wird durch das Verhalten des Methylierungsproduktes bei der Verseifung mit Wasser unter gleichzeitiger Neutralisation der abgespaltenen Dichloressigsäure bestätigt. Hierbei wird nur ein Teil, und zwar mit einer für die wahren Dichloressigester charakteristischen Leichtigkeit verseift, während sich der Rest gegenüber Alkali vollkommen beständig erweist. Aus dem Ergebnis der Verseifung geht hervor, daß das Methylierungsprodukt aus 55 bis 56% des acyclischen Methyläthers (I) und 44—45% des cyclischen Methyläthers (II) besteht:



Zur Isolierung des cyclischen Methyläthers wurde eine größere Menge des Methylierungsproduktes in der angegebenen

Weise verseift. Der dabei erhaltene Orthodichloressigsäure-äthylen-methylester (II) bildet ein farbloses Öl von etwas muffigem, für tertiäre Alkohole charakteristischem Geruch und siedet unter 1,35 mm Druck bei 66—69°. Er ist in Wasser schwer löslich und gegen verdünntes Alkali vollkommen beständig. Seine Konstitution wurde, ebenso wie bei der entsprechenden Trichloressigsäureverbindung durch die leicht und glatt verlaufende Umesterung mit n-Butylalkohol einwandfrei bewiesen. Hierbei entsteht unter Austausch der OCH_3 -Gruppe durch die OC_4H_9 -Gruppe der Orthodichloressigsäure-äthylen-n-butylester:



Der bei der Methylierung neben dem Orthodichloressigsäure-äthylen-methylester entstehende acyclische Dichloracetyl-glykol-methyläther konnte infolge der nahe zusammenliegenden Siedepunkte der beiden Isomeren als solcher nicht isoliert werden. Sein Vorliegen geht jedoch einwandfrei aus den erhaltenen Verseifungsprodukten hervor, als welche Glykol-mono-methyläther und dichloressigsäures Natrium identifiziert werden.

Dagegen ließ sich der acyclische Methyläther aus Dichloracetylchlorid und Glykol-monomethyläther ohne Schwierigkeit synthetisieren.

Die folgende Zusammenstellung gibt eine Übersicht über die physikalischen Eigenschaften und die Verseifung der beiden isomeren Methyläther und zeigt nochmals, daß bei der Methylierung des Dichloracetylglykols ein Gemisch der beiden isomeren Äther entstanden ist.

Substanz	Siedep.	d_4^{20}	n_D^{20}	Alkaliverbrauch in % d. Th.	Geruch
$\text{CHCl}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2$ $\cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OCH}_3$	58° (0,85 mm)	1,309	1,45157	100	esterartig
Methylierungsprodukt	69—70° (1,6 mm)	1,344	1,46025	55—56	„
$\begin{array}{ccc} \text{CH}_3.\text{O} & & \text{OCH}_3 \\ & \diagdown & / \\ & \text{C} & \\ & / & \diagdown \\ \text{CH}_2.\text{O} & & \text{CHCl}_2 \end{array}$	66—69° (1,35 mm)	1,387	1,47032	0	muffig

Die Methylierung des Dichloracetylglykols mit Diazomethan hat demnach ergeben, daß diese Verbindung, ebenso wie das Trichloracetylglykol zu den tautomeren Verbindungen gehört, da sie sowohl in einer cyclischen wie in einer acyclischen Form zu reagieren vermag. Während aber das Trichloracetylglykol bei der Methylierung ausschließlich den cyclischen Methyläther liefert, entstehen bei der Methylierung des Dichloracetylglykols beide isomeren Äther nebeneinander. Man muß daraus schließen, daß die Neigung zur Bildung der cyclischen Form beim Trichloracetylglykol größer ist als beim Dichloracetylglykol. Das Gleichgewicht zwischen den beiden isomeren Formen



muß also beim Dichloracetylglykol noch weiter auf der linken Seite liegen als bei der Trichloracetylverbindung. Die Molekularrefraktion des Dichloracetylglykols gibt demgemäß Werte, die nur mit der acyclischen und nicht mit der cyclischen Formel vereinbar sind.

Gefunden M_D	Berechnet für	M_D	EM_D
33,70	$\text{HO.CH}_2\text{.CH}_2\text{.O.CO.CHCl}_2$	33,58	+ 0,12
—	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{-O} \quad \text{OH} \\ \quad \quad \quad \diagdown \quad / \\ \quad \quad \quad \text{C} \\ \quad \quad \quad / \quad \diagdown \\ \text{CH}_2\text{-O} \quad \text{CHCl}_2 \end{array}$	33,02	+ 0,68

Daß diese aus der Molekularrefraktion gezogene Schlußfolgerung berechtigt ist, ergibt sich daraus, daß die Molekularrefraktionen des cyclischen Methyl- und Butyläthers des Dichloracetylglykols ebenso wie die entsprechenden cyclischen Trichloracetyl-glykolderivate eine Depression aufweisen, während der acyclische Dichloracetylglykol-methyläther, ebenso wie das Dichloracetylglykol selbst, eine geringe Exaltation der Molekularrefraktion ergibt (vgl. folgende Tabelle).

Der durch Einwirkung von Diazomethan auf das Monochlor-acetylglykol erhaltene Methyläther erwies sich als reiner acyclischer Monochlor-acetylglykol-methyläther, $\text{CH}_2\text{Cl.CO.O.CH}_2\text{.CH}_2\text{.OCH}_3$ und ist identisch

Substanz	M _D		EM _D
	Ber.	Gef.	
CH ₃ O.CH ₂ .CH ₂ .O.CO.CHCl ₂	38,32	38,49	+ 0,17
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{O} \\ \\ \text{C} \\ / \quad \backslash \\ \text{CH}_2\text{O} \quad \text{OCH}_3 \\ \quad \quad \\ \text{CH}_2\text{O} \quad \text{CHCl}_2 \end{array}$	37,75	37,62	- 0,13
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{O} \\ \\ \text{C} \\ / \quad \backslash \\ \text{CH}_2\text{O} \quad \text{O.C}_6\text{H}_5 \\ \quad \quad \\ \text{CH}_2\text{O} \quad \text{CHCl}_2 \end{array}$	51,60	51,21	- 0,39

mit dem aus Chloracetylchlorid und Glykolmonomethyläther synthetisierten Produkt. Er verseift sich quantitativ beim Schütteln mit Wasser oder verdünnter Natronlauge mit der für die Monochloressigester charakteristischen Leichtigkeit; er enthält also keinen cyclischen Methyläther. Die folgende Tabelle, in der die physikalischen Eigenschaften und die Verseifung der beiden auf verschiedenen Wegen dargestellten Methyläther zusammengestellt sind, zeigt einwandfrei ihre Identität.

CH ₂ Cl.CO.O.CH ₂ . CH ₂ .O.CH ₃	Siedep.	d ₄ ²⁰	n _D ²⁰	M _D	Alkali- verbr. in % d. Th.	Geruch
Aus Monochlor-acetyl- glykol u. Diazomethan	60° (1,3 mm)	1,2015	1,43821	38,35	101,2	esterartig
Aus Chloracetylchlorid u. Glykol-monomethyläther	61° (1,6 mm)	1,2016	1,43905	38,39	98,8	„

Damit ist der Beweis erbracht, daß das Monochlor-acetyl-glykol bei der Methylierung mit Diazomethan nur in seiner acyclischen Form zu reagieren vermag. Auch die Molekularrefraktion des Monochloracetyl-glykols zeigt dementsprechend Werte, die nur mit der acyclischen Formel vereinbar sind.

Formel	M _D		EM _D
	Ber.	Gef.	
HO.CH ₂ .CH ₂ .O.CO.CH ₂ Cl	28,72	28,68	- 0,04
$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{O} \\ \\ \text{C} \\ / \quad \backslash \\ \text{CH}_2\text{O} \quad \text{OH} \\ \quad \quad \\ \text{CH}_2\text{O} \quad \text{CH}_2\text{Cl} \end{array}$	28,15	28,68	+ 0,53

Die vorstehenden Untersuchungen haben also ergeben, daß die Neigung zur Bildung cyclischer Orthosäurederivate vom Trichloracetylglykol über die Dichloracetyl-Verbindung bis zum Monochloracetylglykol abnimmt, was zweifellos mit der abnehmenden Additionsfähigkeit der CO-Gruppe zusammenhängt. Eine dahingehende Vermutung ist bereits von H. Hibbert¹⁾, auf dessen Arbeiten weiter unten noch näher eingegangen werden soll, ausgesprochen worden.

Um zu prüfen, ob auch die Trichloressigester der 1,3-Glykole eine gleiche Neigung zur Bildung cyclischer Orthosäurederivate erkennen lassen, wie die entsprechenden Derivate des Äthylenglykols, wurde auch das Trichloracetyltrimethylenglykol, $\text{CCl}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$ mit Diazomethan behandelt. Der Ester reagiert sehr lebhaft mit Diazomethan. Bei der Aufarbeitung des Reaktionsproduktes konnte jedoch der erwartete Methyläther nicht nachgewiesen werden; vielmehr wurde neben reichlichen Mengen Chloroform ein zähes, dunkelbraunes Öl erhalten, das sich auch im Hochvakuum nicht destillieren ließ. Dasselbe besteht zur Hauptsache aus einem hochmolekularen acyclischen Kohlen säureester des Trimethylenglykols, $\text{HO}(\text{CH}_2)_3\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{O}(\text{CH}_2)_3\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{O}(\text{CH}_2)_3\text{O} \dots$, der durch Spaltung des Trichloracetyltrimethylenglykols wahrscheinlich unter dem katalytischen Einfluß der bei der Diazomethanzersetzung gebildeten basischen Produkte entstanden ist.

Diese Vermutung konnte dadurch gestützt werden, daß das Trichloracetyltrimethylenglykol beim Erhitzen mit einigen Tropfen Triäthylamin eine gleichartige Spaltung in Chloroform und ein hochmolekulares, nicht destillierbares Öl erleidet, das sich mit dem bei der Methylierung entstandenen Produkt identisch erwies. Bei der Verseifung dieses hochmolekularen Produktes mit alkoholischer Natronlauge wurden Natriumcarbonat und Trimethylenglykol erhalten.

Die Unfähigkeit des Trichloracetyltrimethylenglykols, in der cyclischen Form zu reagieren, ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, daß sich die freie Hydroxylgruppe in einer ungünstigen Lage zur CO-Gruppe befindet. Es schien nicht

¹⁾ Canad. Journ. 1931, S. 259.

ausgeschlossen, daß diese Verhältnisse bei der Trichloracetylverbindung des Dioxytetramethylmethans, $\text{CCl}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{OCH}_2 \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH}_2\text{OH}$, günstiger liegen würden. Daher wurde auch diese Verbindung der Einwirkung von Diazomethan unterworfen. Das Ergebnis war jedoch das gleiche wie beim Trichloracetyl-trimethylenglykol. Obwohl die Verbindung energisch mit Diazomethan reagiert, konnte kein Methyläther der erwarteten Zusammensetzung isoliert werden. Vielmehr trat eine gleichartige Spaltung in Chloroform und eine hochmolekulare nicht destillierbare Verbindung ein, in der sehr wahrscheinlich ein dem obigen analog gebauter acyclischer Kohlensäureester des Dioxy-tetramethylmethans vorliegt. Auch die Molekularrefraktionen des Trichloracetyl-trimethylen-glykols und Trichloracetyl-dioxytetramethyl-methans lassen keine Andeutung für das Auftreten dieser Verbindungen in cyclischen Formen erkennen. Die Werte stimmen fast theoretisch auf die acyclischen Formen (vgl. den Versuchsteil).

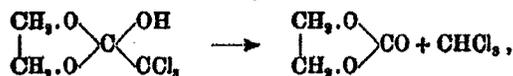
Einige Zeit nach der Mitteilung von H. Meerwein und G. Hinz¹⁾ über die Entstehung eines cyclischen Methyläthers bei der Einwirkung von Diazomethan auf das Trichloracetyl-glykol erschien eine Arbeit von H. Hibbert und M. Greig, die sich im Hinblick auf den Mechanismus der Acylwanderungen bei partiell acylierten mehrwertigen Alkoholen gleichfalls mit den Mono-, Di- und Tri-chloracetylverbindungen mehrwertiger Alkohole beschäftigt.²⁾ Wir sind bereits in unserer ersten Abhandlung auf diese Arbeit kurz eingegangen, müssen aber jetzt auf Grund der vorstehend beschriebenen neuen Versuche nochmals auf dieselbe zurückkommen.

Auf Grund der bemerkenswerten Beobachtung, daß das

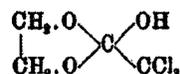
¹⁾ Ann. Chem. 484, 7 (1930).

²⁾ Canad. Journ. 1931, S. 254. Die Arbeit von H. Hibbert u. M. Greig ist etwa 4 Monate nach der Abhandlung von G. Hinz und mir bei der Redaktion eingelaufen. In dieser Abhandlung habe ich mir die weitere Bearbeitung der Reaktion im Hinblick auf den Mechanismus der Acylwanderungen vorbehalten. Es scheint mir daher ein unbilliges Verlangen von Herrn Hibbert zu sein [vgl. Ber. 65, 200 (1932)], ihm nunmehr die Weiterbearbeitung dieses Themas zu überlassen, um so mehr, nachdem sich herausgestellt hat, daß die experimentellen Angaben und theoretischen Schlussfolgerungen von Herrn Hibbert in weitem Umfange unrichtig sind (H. Meerwein).

Trichloracetyl-glykol beim Erhitzen, namentlich unter dem katalytischen Einfluß von Basen (Pyridin), glatt in Chloroform und Kohlensäure-äthylenester zerfällt



sowie auf Grund der — wie sich gezeigt hat, unrichtigen — Feststellung, daß das Trichloracetyl-glykol nicht mit Säurechloriden reagiert, haben H. Hibbert und M. Greig angenommen, daß das Trichloracetyl-glykol praktisch vollständig¹⁾ in der Form des cyclischen Orthosäurederivats



vorliegt. Das gleiche wird, ohne genauere Begründung, für das Dichloracetyl-glykol und das Trichloracetyl-trimethylen-glykol angenommen. Wie in der vorstehenden Abhandlung gezeigt wurde, ist diese Annahme unrichtig. In allen 3 Fällen liegt das Gleichgewicht zwischen den cyclischen und acyclischen Isomeren weitgehend auf der Seite der acyclischen Formen.

Eine Stütze für die Formulierung des Dichloracetyl-glykols als cyclisches Orthosäurederivat erblicken St. Allen und H. Hibbert²⁾ in einem Vergleich der elektrischen Momente

¹⁾ Herr Hibbert weist in seiner Erwiderung auf unsere erste Abhandlung darauf hin [Ber. 65, 200 (1932)], daß unsere Angabe, wonach das Trichloracetyl-glykol nach seiner Ansicht ausschließlich in seiner cyclischen Form vorliege, nicht richtig sei, daß er vielmehr stets angenommen habe, daß ein Gleichgewicht zwischen beiden isomeren Formen vorliege. Das ist in gewisser Hinsicht richtig, denn Herr Hibbert schreibt (Canad. Journ. 1931, S. 259): „Theoretically, at least, there must exist in all of these cases an equilibrium between the open-chain form and its corresponding ring isomer“. An anderer Stelle schreibt jedoch Herr Hibbert (S. 257): „All attempts to synthesize it (the monochloracetate of ethylene glycol) yielded only the corresponding dioxolane“. Wir hätten danach wohl richtiger geschrieben, daß nach Ansicht von H. Hibbert und M. Greig das Trichloracetyl-glykol praktisch vollständig in seiner cyclischen Form vorliegt. Im übrigen ist diese Streitfrage ja dadurch gegenstandslos geworden, daß wir nachgewiesen haben, daß das Gleichgewicht zwischen den beiden isomeren Formen des Trichloracetyl-glykols weitgehend auf der Seite der acyclischen Form liegt.

²⁾ Ber. 65, 1368 (1932).

des Dichloracetyl-glykols und des (angeblich acyclischen) Monochlor-acetyl-glykols).¹⁾ Aus dem elektrischen Moment wird der in dem vermeintlich cyclischen Dichlor-acetyl-glykol vorhandene Winkel zwischen den beiden Sauerstoffvalenzen berechnet. Hierzu ist zu bemerken, daß das von H. Hibbert und M. Greig erhaltene Dichloracetyl-glykol zweifellos sehr stark verunreinigt gewesen ist. Die Verfasser geben für diese Verbindung einen Sdp. von 106° unter 0,08 mm an, während wir für die reine, aus Dichloracetyl-chlorid und Glykol erhaltene Verbindung einen Sdp. von 81—82° unter 0,5 mm festgestellt haben. Die mitgeteilte, allerdings um 0,38% zu hohe Chlorbestimmung gibt bei diesen Verbindungen keinen sicheren Anhaltspunkt. Ein viel zuverlässigeres Kriterium für die Reinheit dieser Verbindungen ist die oben erwähnte Verseifung beim Schütteln mit Wasser unter gleichzeitiger Neutralisation der abgespaltenen Säure. H. Hibbert und M. Greig haben das Dichloracetyl-glykol durch Anlagerung von Dichloressigsäure an Äthylenoxyd gewonnen. Wie wir fanden, verläuft diese Reaktion sehr wenig glatt. Neben maximal 34% Dichloracetyl-glykol entstehen reichliche Mengen von höher siedenden Produkten, und zwar das Di-dichloracetyl-glykol, $\text{CHCl}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CHCl}_2$, sowie Dichloracetylverbindungen von Polyäthylen-glykolen, so daß es überhaupt nur bei sehr großen Ansätzen und sehr sorgfältigem, mehrfachem Fraktionieren gelingt, aus dem erhaltenen Reaktionsgemisch ein reines Dichloracetyl-glykol zu isolieren. Das Dichloracetyl-glykol von H. Hibbert und M. Greig ist daher zweifellos stark mit diesen höhersiedenden Nebenprodukten verunreinigt gewesen. Damit sind aber auch alle Schlussfolgerungen, welche die Verfasser aus dem Verhalten dieser Verbindung in bezug auf seine Konstitution gezogen haben, hinfällig.

Für das Monochlor-acetyl-glykol nehmen H. Hibbert und M. Greig ohne nähere Begründung an, daß es, im Gegensatz zur Tri- und Di-chloracetylverbindung, praktisch vollständig in der acyclischen Form vorliegt, d. h. es tritt nach ihrer Ansicht beim Übergang von der Dichloracetylverbindung zur Monochloracetylverbindung eine plötzliche sprunghafte

¹⁾ Ber. 65, 1368 (1932).

Änderung in der Konstitution dieser Verbindungen ein. Eine Stütze für diese Annahme erblicken die Verfasser darin, daß das Monochlor-acetyl-glykol mit Wasser mischbar ist, während sich die Di- und Tri-chloracetylverbindungen nur schwer in Wasser lösen.¹⁾ Da der Übergang von der cyclischen zur acyclischen Form, wie aus den Eigenschaften der isomeren Methyl-äther hervorgeht, mit einer bedeutenden Erniedrigung des spez. Gewichtes und des Brechungskoeffizienten verbunden ist, müßte sich die von H. Hibbert und M. Greig angenommene sprunghafte Konstitutionsänderung beim Übergang vom Dichlor- zum Monochlor-acetyl-glykol in einer sprunghaften Abnahme des spez. Gewichtes und des Brechungskoeffizienten äußern. Dies ist aber, wie die folgende Tabelle zeigt, durchaus nicht der Fall; vielmehr ist die Abnahme des spez. Gewichtes und des Brechungskoeffizienten beim Übergang vom Trichlor- zum Dichlor-acetyl-glykol annähernd ebenso groß, wie beim Übergang vom Dichlor- zum Monochlor-acetyl-glykol.

Substanz	d_4^{20}	d	n_D^{20}	d
$\text{CCl}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{OH}$	1,532	0,094	1,48378	0,01125
$\text{CHCl}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{OH}$	1,438	0,108	1,47253	0,01163
$\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{OH}$	1,330		1,46090	
$\text{CHCl}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OCH}_3$	1,309		1,45157	
$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \cdot \text{O} \quad \diagdown \\ \quad \quad \quad \text{C} \\ \quad \quad \quad \diagup \\ \text{CH}_2 \cdot \text{O} \end{array} \begin{array}{l} \text{OCH}_3 \\ \text{CHCl}_2 \end{array}$	1,387	0,078	1,47082	0,01875

Damit ist also auch die von H. Hibbert und M. Greig gemachte Annahme eines grundsätzlichen Unterschiedes zwischen der Konstitution des Monochlor-acetyl-glykols und den entsprechenden Di- und Tri-chloracetyl-verbindungen als irrtümlich nachgewiesen.

Wir beabsichtigen die Untersuchung unter Verwendung der von uns ausgearbeiteten und bewährten Methoden fortzusetzen und auf die Aminoalkohole, Diamine und ähnliche Verbindungen, bei denen man die Wanderung von Acylgruppen festgestellt hat, auszudehnen.

¹⁾ Eine genaue Löslichkeitsbestimmung dieser Verbindungen in Wasser ist wegen ihrer leichten Verseifbarkeit unmöglich.

Beschreibung der Versuche

I. Trichloracetyl-derivate des Äthylenglykols

Trichlor-acetyl-glykol, $\text{CCl}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$

Die Verbindung wurde zuerst von H. Meerwein und G. Hinz durch Anlagerung von Trichloressigsäure an Äthylenoxyd dargestellt. Ein noch etwas reineres Produkt erhält man durch Umsetzung von Glykol mit Trichlor-acetylchlorid. Hier, wie auch bei den weiter unten beschriebenen ähnlichen Umsetzungen hat sich das Dioxan als Verdünnungsmittel am besten bewährt. Es ist eines der wenigen indifferenten Lösungsmittel für einfache Glykole und kann nach beendeter Umsetzung aus dem Reaktionsgemisch leicht durch Abdestillieren entfernt werden. Seine günstige Wirkung beruht zum Teil sicherlich auch darauf, daß es infolge seines schwach basischen Charakters die sekundären Umsetzungen der Glykole mit der abgespaltenen Salzsäure verhindert, oder wenigstens doch stark einschränkt. Um die Salzsäure möglichst rasch aus dem Reaktionsgemisch zu entfernen und so diese sekundären Reaktionen noch weiter zurückzudrängen, hat es sich im allgemeinen als zweckmäßig erwiesen, die Umsetzungen bei etwas höheren Temperaturen und unter gleichzeitigem Durchleiten eines lebhaften Kohlendioxidstromes vorzunehmen. Das sonst bei ähnlichen Umsetzungen meist angewandte Pyridin ist in den vorliegenden Fällen nicht brauchbar, da es einmal eine Spaltung der entstehenden Ester bewirkt, andererseits wegen der leichten Verseifbarkeit der Reaktionsprodukte durch Wasser und verdünnte Säuren nicht vollständig durch Auswaschen aus dem Reaktionsgemisch entfernt werden kann.

Zu einer Lösung von 6,2 g Glykol in 20 ccm Dioxan¹⁾ läßt man unter Feuchtigkeitsausschluß eine Mischung von 18,2 g Trichloracetyl-chlorid und 10 ccm Dioxan hinzutropfen. Nach 2—3 stündigem gelindem Erwärmen ist die anfangs schwache Salzsäureentwicklung beendet. Das Dioxan wird abdestilliert und der Rückstand im Hochvakuum fraktioniert. Ausbeute 17 g = 82% d. Th.; farbloses, geruchloses, in Wasser schwer lösliches Öl. Sdp. 83° (0,8 mm), 89° (1,75 mm).

¹⁾ Gereinigt nach der Vorschrift von E. Eigenberger, dies. Journ. [2] 190, 78 (1931).

$d_4^{20} = 1,532$, $n_D^{20} = 1,48878$; daraus $M_D = 38,72$ (ber. 38,45)

0,1913 g Subst.: 0,1616 g CO_2 , 0,0486 g H_2O . — 0,1742 g Subst.: 0,3613 g $AgCl$.

$C_4H_5O_3Cl_3$ Ber. C 23,14 H 2,43 Cl 51,29
Gef. „ 23,04 „ 2,55 „ 51,31

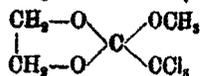
Beim Schütteln mit Wasser unter gleichzeitiger Neutralisation der abgespaltenen Trichloressigsäure ist die Verseifung des Trichloracetyl-glykols schon nach 10 Minuten beendet. 0,7382 g verbrauchten 35,52 ccm n/10-NaOH (ber. 35,58 ccm).

Beim längeren Aufbewahren disproportioniert sich das Trichloracetyl-glykol, ebenso wie die sämtlichen weiter unten beschriebenen Monoacylglykole zum Di-trichloracetyl-glykol und Glykol. Es ist wahrscheinlich, daß diese Disproportionierung durch das Alkali des Glases beschleunigt wird. Aus diesem Grunde haben wir alle Monoacylglykole stets aus Quarzgefäßen destilliert.

Die bereits in der ersten Abhandlung beschriebenen Derivate des Trichloracetyl-glykols haben wir zum Zwecke der genauen Festlegung ihrer physikalischen Eigenschaften nochmals in größeren Mengen dargestellt und besonders sorgfältig gereinigt, so daß wir nachstehend die bereits gemachten Angaben ergänzen bzw. präzisieren können.

Verbindung	Dargestellt aus	Siedep.	d_4^{20}	n_D^{20}	M_D		EM_D
					Ber.	Gef.	
Trichloracetyl-glykol-methyläther, $CCl_3 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OCH_3$	Trichlor-acetylchlorid + Glykolmonomethyläther	81° (0,9 mm)	1,3866	1,45626	43,19	43,44	+0,25
Acetyl-trichloracetyl-glykol, $CCl_3 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$	a) Trichloracetyl-glykol + Acetylchlorid	96° (2 mm)	1,447	1,46620	47,82	47,76	-0,06
	b) Trichloracetyl-chlorid + Glykolmonoacetat	97—98,5° (2,3 mm)	1,445	1,46633	47,82	47,83	+0,01
Trichloressigsäure- β -chloräthylester, $CCl_3 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot Cl$	a) Trichloracetyl-glykol + Thionylchlorid	78—79° (3,3 mm)	1,528	1,48092	41,79	42,08	+0,29
	b) Trichloracetyl-chlorid + Äthylenchlorhydrin	68—69° (1,55 mm)	1,533	1,48134	41,79	41,99	+0,20

Ortho-trichloressigsäure-äthylen-methylester,



Die Methylierung des Trichloracetyl-glykols mit Diazomethan erfolgt zweckmäßig unter Verdünnen mit Tetrachlorkohlenstoff. Aus 17,5 g Trichloracetyl-glykol und 6 com Tetrachlorkohlenstoff wurden insgesamt 14,6 g des obigen Methylesters erhalten, was einer Ausbeute von 78,2% entspricht. Als Nebenprodukte entstanden in geringer Menge Glykolmonomethyläther und Trichloressigsäure-methylester. Acyclischer Trichloracetyl-glykol-methyläther konnte nicht nachgewiesen werden. Sdp.₁₀ 112—113°, Schmp. 78—78,5°.

$d_4^{20,0} = 1,4155$, daraus $d_4^{20} = 1,486^1$; $n_D^{20,0} = 1,45652$; $M_D^{20,0} = 42,57$ (ber. 42,62).

Für die aus obigem Methylester durch Umesterung mit Alkohol und etwas Salzsäure erhaltenen homologen Ester wurden folgende Eigenschaften ermittelt:

Nr.	Verbindung	Siedep.	Schmp.	d_4^{20}	n_D^{20}	M_D		EM_D
						Ber.	Gef.	
I	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{-O} \\ \\ \text{C} \\ \\ \text{CH}_2\text{-O} \end{array} \begin{array}{l} \diagup \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \diagdown \text{CCl}_3 \end{array}$	119—120° (10 mm)	26,4°	1,429	1,47846	47,24	46,69	- 0,55
II	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{-O} \\ \\ \text{C} \\ \\ \text{CH}_2\text{-O} \end{array} \begin{array}{l} \diagup \text{O-n-C}_3\text{H}_7 \\ \diagdown \text{CCl}_3 \end{array}$	99° (2,1 mm)	erstarrt nicht	1,370	1,47695	51,85	51,87	- 0,48
III	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{-O} \\ \\ \text{C} \\ \\ \text{CH}_2\text{-O} \end{array} \begin{array}{l} \diagup \text{O-n-C}_4\text{H}_9 \\ \diagdown \text{CCl}_3 \end{array}$	126,5° (5,85 mm)	erstarrt nicht	1,821	1,47439	56,47	56,05	- 0,42

I. 0,2354 g Subst.: 0,2635 g CO₂, 0,0802 g H₂O. — 0,2032 g Subst.: 0,3678 g AgCl.

$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_3\text{Cl}_3$ Ber. C 30,58 H 3,85 Cl 45,18
Gef. „ 30,53 „ 3,81 „ 44,78

III. 0,1422 g Subst.: 0,1904 g CO₂, 0,0695 g H₂O. — 0,1789 g Subst.: 0,2855 g AgCl.

$\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_3\text{Cl}_3$ Ber. C 36,44 H 4,97 Cl 40,37
Gef. „ 36,52 „ 4,99 „ 40,61

¹⁾ Bei der Umrechnung der Dichte auf 20° wurde eine Korrektur von 0,00085 pro Grad angebracht.

Sämtliche Ester riechen campherartig und sind gegenüber verdünntem Alkali vollkommen beständig.

II. Dichloracetyl-derivate des Äthylenglykols

Mono-dichloracetyl-glykol, $\text{CHCl}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$

a) Darstellung aus Äthylenoxyd und Dichloressigsäure. In 140 g frisch destilliertes Äthylenoxyd werden unter Eiskühlung nach und nach 100 g Dichloressigsäure eingetrofft (entsprechend 4 Mol. Äthylenoxyd auf 1 Mol. Dichloressigsäure), wobei leichte Erwärmung eintritt. Das Reaktionsgemisch bleibt hierauf 8 Tage bei $10-15^\circ$ in einer Druckflasche stehen. Es reagiert jetzt gegenüber Neutralrot neutral. Bei der nachfolgenden Destillation wurden 59 g einer Fraktion vom Siedepunkt₂₋₃ $108-118^\circ$ erhalten, die vorwiegend aus dem Mono-dichloracetyl-glykol besteht (Ausbeute 34%). Nach mehrfachen Destillieren aus einem Ladenburgkolben aus Quarzglas geht der Ester als farbloses, geruchloses Öl konstant bei 81 bis 82° unter 0,5 mm über.

$$d_4^{20} = 1,429; n_D^{20} = 1,47845; M_D = 98,97 \text{ (ber. } 98,58)$$

0,1508 g Subst.: 0,1527 g CO_2 , 0,0465 g H_2O .

$\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_5\text{Cl}_2$	Ber. C 27,75	H 3,50
	Gef. „ 27,62	„ 3,45

Neben dem Mono-dichloracetyl-glykol erhält man in überwiegender Menge höher siedende Fraktionen, die aus dem Di-dichloracetyl-glykol und den Dichloracetylverbindungen der Polyäthylenglykole bestehen.

b) Darstellung aus Dichloracetylchlorid und Glykol. Viel leichter erhält man ein reines Mono-dichloracetyl-glykol durch Umsetzung von Dichloracetylchlorid mit Glykol. Eine Lösung von 12,4 g Glykol in 45 ccm Dioxan wird unter lebhaftem Durchleiten von Kohlendioxyd auf $88-90^\circ$ Innentemperatur erwärmt. Hierzu läßt man ein Gemisch von 29,5 g Dichloracetylchlorid und 25 ccm Dioxan langsam zutropfen. Zum Schluß wird noch etwa 2 Stunden im lebhaften CO_2 -Strom auf 90° erwärmt, bis keine Salzsäure mehr entweicht. Dann wird das Dioxan im Vakuum abdestilliert und der Rückstand im Hochvakuum fraktioniert. Man erhält 26,1 g rohes Dichloracetyl-glykol, aus dem man durch mehrfachen Fraktionieren

den reinen Ester als farbloses, geruchloses Öl vom Sdp._{0,6} 81 bis 82° gewinnt.

$$d_4^{20} = 1,438; n_D^{20} = 1,47258; M_D = 33,70 \text{ (ber. } 33,58)$$

Der Ester ist schwer löslich in Wasser, verseift sich aber rasch beim Schütteln mit Wasser. 0,2357 g Subst. verbrauchten nach 20 Minuten langem Schütteln mit Wasser unter gleichzeitiger Neutralisation der abgespaltenen Säure 13,80 ccm n/10-NaOH (ber. 13,63 ccm).

Beim längeren Aufbewahren in Gefäßen aus gewöhnlichem Glas tritt eine Disproportionierung zu Glykol und Di-dichloracetyl-glykol ein.

Einwirkung von Diazomethan auf das Mono-dichlor-acetyl-glykol

Wie bereits im theoretischen Teil bemerkt, verläuft die Methylierung des Mono-dichloracetyl-glykols mit Diazomethan deshalb recht kompliziert, weil unter dem Einfluß der bei der Diazomethanzerersetzung entstehenden basischen Produkte eine teilweise Disproportionierung des Mono-dichloracetyl-glykols zu Glykol und Di-dichloracetyl-glykol erfolgt. Das Methylierungsprodukt enthält deshalb neben den beiden isomeren Methyläthern des Mono-dichloracetyl-glykols die folgenden Substanzen: Glykol, Glykol-mono- und -dimethyläther und Di-dichloracetyl-glykol. Außerdem bildet sich durch eine bisher ungeklärte Nebenreaktion etwas Dichloressigsäuremethylester. Eine Trennung dieser verschiedenen Produkte gelang teils durch fraktionierte Destillation, teils durch Umsetzung der einzelnen Fraktionen mit Borsäure und Zersetzung der entstehenden Borsäureester mit Wasser oder Alkali nach dem Verfahren des D. R. P. 448419.

In 45 g Mono-dichloracetyl-glykol wurden insgesamt 20 g Diazomethan eingeleitet (ber. 10,93 g). Die ersten 6 g werden sehr rasch verbraucht, dann verläuft die Reaktion träger. Durch mehrfache Destillation teils unter gewöhnlichem Druck, teils im Vakuum wurden die folgenden Fraktionen erhalten:

Fraktion 1, Sdp. 78—82° (0,95 g), besteht aus Glykol-dimethyläther, wie aus dem charakteristischen Geruch und aus dem Siedepunkt (Sdp. des Glykol-dimethyläthers 82—83°) hervorgeht.

Fraktion 2, Sdp. 116—126° (2,6 g), enthält neben wenig Dichloressigsäuremethylester hauptsächlich Glykol-monomethyläther (Sdp. 125°), der durch sein p-Nitrobenzoat, Schmp. 49,5—50,5° charakterisiert wurde.

Fraktion 3, Sdp. 136—146° (3,1 g), enthält neben wenig Glykol-monomethyläther hauptsächlich Dichloressigsäure-methylester (Sdp. 143,3°). Zur Abtrennung des ersteren wurde die Fraktion mit überschüssiger Borsäure erhitzt, und der Dichloressigsäure-methylester im Vakuum abdestilliert. Hierbei geht der Ester unter 11 mm Druck bei 36—37° als farbloses, angenehm esterartig riechendes Öl über. Beim Schütteln mit Wasser wird er rasch verseift.

0,1723 g Subst. verbrauchten beim Schütteln mit Wasser innerhalb 10 Minuten 11,32 ccm n/10-NaOH, ber. 12,05 ccm.

0,1249 g Subst.: 0,1164 g CO₂, 0,0334 g H₂O.

C ₂ H ₄ O ₂ Cl ₂	Ber. C 25,18	H 2,80
	Gef. „ 25,42	„ 2,99

Fraktion 4, Sdp. 189—198° (0,95 g), erweist sich als Äthylen-glykol.

Fraktion 5, Sdp. 89—110° (3,35 g), enthält hauptsächlich unverändertes Mono-dichloracetyl-glykol.

Fraktion 6, Sdp._{0,6} 116—126° (6,95 g), erweist sich als ein Gemisch von Mono- und Di-dichloracetyl-glykol.

0,1944 g Subst.: 0,3637 g AgCl.

Mono-dichloracetyl-glykol Ber. Cl 41,02

Di-dichloracetyl-glykol Ber. „ 50,0 Gef. Cl 46,28

Fraktion 7, Sdp. 46—58° (20,7 g) stellt die Hauptfraktion dar und besteht anfangs aus zwei miteinander nicht mischbaren farblosen Ölen, die sich nach eintägigem Stehen vollständig miteinander gemischt haben. Hier liegt ein Gemisch von Glykol und den beiden isomeren Dichloracetyl-glykol-methyläthern vor. Zur Abtrennung des Glykols wird die Fraktion mit überschüssiger Borsäure erhitzt, und nach sorgfältiger Entfernung des Wassers das Gemisch der beiden isomeren Methyläther im Vakuum abdestilliert; Ausbeute 15,4 g. Siedepunkt nach nochmaliger Destillation 69—70° unter 1,6 mm Druck.

$d_4^{20} = 1,344$; $n_D^{20} = 1,45953$

0,1517 g Subst.: 0,1782 g CO₂, 0,0577 g H₂O.

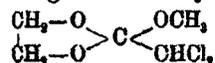
C ₂ H ₂ O ₂ Cl ₂	Ber. C 32,09	H 4,31
	Gef. „ 32,04	„ 4,26

Daß ein Gemisch des acyclischen und cyclischen Dichloracetyl-glykol-methyläthers vorliegt, folgt aus dem Verhalten beim Schütteln mit Wasser. Hierbei wird nur ein Teil, nämlich der acyclische Äther, rasch verseift, während der Rest, der cyclische Äther, unverändert bleibt. 0,2218 g Subst. verbrauchten beim Schütteln mit Wasser unter gleichzeitiger Neutralisation innerhalb einer halben Stunde bis zur bleibenden alkalischen Reaktion 6,67 ccm n/10-NaOH, berechnet für den reinen acyclischen Methyläther 11,86 ccm. Hieraus berechnet sich die Menge an acyclischem Methyläther zu 56,24% und an cyclischem Methyläther zu 43,76%.

Es wurden demnach bei der Methylierung von 45 g Mono-dichloracetyl-glykol folgende Produkte erhalten:

Acyclischer Dichloracetyl-glykol-methyläther	8,66 g
Orthodichloressigsäure-äthylen-methylester	6,74 „
Glykol	6,25 „
Glykol-monomethyläther	2,6 „
Glykol-dimethyläther	0,95 „
Unverändertes Mono-dichloracetyl-glykol +	
Di-dichloracetyl-glykol	10,50 „
Dichloressigsäure-methylester	3,1 „
	<u>38,80 g</u>

Ortho-dichloressigsäure-äthylen-methylester,



Da eine Trennung der beiden isomeren Methyläther durch Destillation unmöglich ist, wurde zur Isolierung des cyclischen Esters und zum Nachweis des acyclischen Äthers das Gemisch der beiden Isomeren der Verseifung unterworfen.

4,85 g des Gemisches werden durch Schütteln mit Wasser unter Neutralisation der entstehenden Dichloressigsäure mit n/10-NaOH verseift; Verbrauch an n/10-NaOH 145,2 ccm. Hierbei bleibt der Ortho-dichloressigsäure-äthylen-methylester als farbloses Öl zurück, das in Wasser unlöslich und gegen verd. Alkali beständig ist. Er wird im Scheidetrichter von der wäßrig-alkalischen Schicht getrennt, in Äther

aufgenommen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Verdampfen des Äthers geht der Orthodichloressigsäure-äthylenmethylester unter 1,95 mm Druck zwischen 66—69° über; Ausbeute 1,7 g. Er stellt ein farbloses Öl von muffigem, für tertiäre Alkohole charakteristischem Geruch dar. Unter 9 mm Druck siedet der Ester bei 91—92,5°.

$d_4^{20} = 1,367$; $n_D^{20} = 1,47082$; $M_D = 37,82$ (ber. 37,75)
0,1548 g Subst.: 0,1824 g CO_2 , 0,0571 g H_2O .

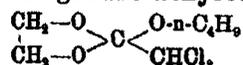
$C_6H_8O_2Cl_2$	Ber. C 32,09	H 4,31
	Gef. „ 32,24	„ 4,14

Die nach der Abtrennung des cyclischen Methyläthers erhaltene wäßrig-alkalische Schicht wird im Extraktionsapparat erschöpfend mit Äther extrahiert. Nach dem Trocknen und vorsichtigen Abdestillieren des Äthers erhält man 0,72 g Glykolmonomethyläther vom Sdp. 110—130°; sein p-Nitrobenzoat zeigt den Schmp. 48,5—50°.

Die ausgeätherte wäßrige Schicht wird bei 50° im Vakuum eingedunstet. Als Rückstand bleibt ein gelbliches Salz zurück (2,08 g). Die Analyse des bei 110° im Vakuum getrockneten Salzes zeigt die Zusammensetzung des dichloressigsäuren Natriums.

0,1264 g Subst.: 0,2875 g AgCl.
 $C_2HO_2Cl_2Na$ Ber. Cl 47,02 Gef. Cl 46,48

Ortho-dichloressigsäure-äthylen-n-butylester,



Die Umesterung des Methylesters zum Butylester wurde in der bereits bei der entsprechenden Trichloressigsäureverbindung beschriebenen Weise¹⁾ ausgeführt. Der Ortho-dichloressigsäure-äthylen-n-butylester bildet ein farbloses Öl vom Sdp.₁₀ 117—119°, das etwas angenehmer riecht als der Methylester. Gegenüber verd. Alkali ist er ebenfalls vollkommen beständig.

$d_4^{20} = 1,212$; $n_D^{20} = 1,45451$; $M_D = 51,22$ (ber. 51,60)
0,1652 g Subst.: 0,2524 g CO_2 , 0,0887 g H_2O .

$C_8H_{14}O_2Cl_2$	Ber. C 41,91	H 6,16
	Gef. „ 41,67	„ 6,01

¹⁾ Ber. 64, 2381 (1931).

Dichloracetyl-glykol-methyläther,
 $\text{CHCl}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OCH}_3$

Zu einer Lösung von 22 g Glykol-monomethyläther in 70 ccm Chloroform wird langsam ein Gemisch von 41,25 g Dichloracetylchlorid in 20 ccm Chloroform hinzuge tropft. Die lebhaft e Salzsäureentwicklung ist nach zweistündigem schwachem Erhitzen beendet. Nach dem Abdestillieren des Chloroforms siedet der Dichloracetyl-glykolmethyläther unter 0,5 mm Druck bei 55—56°; Ausbeute 53,2 g. Nochmals aus einem Ladenburgkolben aus Quarzglas destilliert, geht der Ester unter 0,85 mm konstant bei 58° über. Er stellt ein farbloses Öl von angenehmem esterartigem Geruch dar und lässt sich leicht mit Wasser und verdünntem Alkali zu Glykolmonomethyläther und Dichloressigsäure verseifen.

0,2188 g Subst. verbrauchten beim 10 Minuten langen Schütteln mit Wasser unter Neutralisation der abgespaltenen Säure 11,45 ccm n/10-NaOH, ber. 11,48 ccm.

$$d_4^{20} = 1,309; n_D^{20} = 1,45157; M_D = 33,49 \text{ (ber. } 33,32)$$

0,1988 g Subst.: 0,2336 g CO_2 , 0,0785 g H_2O . — 0,2939 g Subst.: 0,3149 g AgCl.

$\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_3\text{Cl}_2$	Ber. C 32,09	H 4,31	Cl 37,93
	Gef. „ 32,05	„ 4,42	„ 38,20

Bei einer zum Vergleich mit dem isomeren cyclischen Methyläther durchgeführten Umesterung mit n-Butylalkohol und Salzsäure wurde erwartungsgemäß Dichloressigsäure-butylester und Glykolmonomethyläther erhalten.

III. Monochloressigsäure-derivate des Äthylenglykols

Mono-monochloracetyl-glykol, $\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$

a) Darstellung aus Äthylenoxyd und Monochloressigsäure. Bei dieser Umsetzung treten die gleichen unliebsamen Nebenreaktionen, welche bei der Darstellung des Dichloracetylglykols bereits besprochen wurden, noch in verstärktem Maße auf.

In 110 g Äthylenoxyd werden nach und nach 47,5 g Monochloressigsäure eingetragen und hierauf das Reaktionsgemisch in einer Druckflasche 6 Tage auf 50° erwärmt. Danach ist keine freie Monochloressigsäure mehr vorhanden. Bei der Destillation des Reaktionsproduktes wurden 22 g rohes Monochloracetyl-glykol vom Sdp. 105—128° unter 4 mm Druck er-

halten. Durch mehrfache Destillation aus einem Ladenburgkolben aus Quarzglas gewinnt man daraus reines Mono-monochloracetyl-glykol vom Sdp_{0,95} 84°.

$$d_4^{20} = 1,324; n_D^{20} = 1,46049; M_D = 28,88 \text{ (ber. } 28,72)$$

0,1949 g Subst.: 0,2461 g CO₂, 0,0878 g H₂O. — 0,1522 g Subst.: 0,1584 g AgCl.

C ₄ H ₅ O ₂ Cl	Ber. C 34,64	H 5,1	Cl 25,62
	Gef. „ 34,44	„ 5,04	„ 25,75

Durch vielfaches Fraktionieren der höhersiedenden Reaktionsprodukte konnten folgende Verbindungen abgetrennt werden:

Di-monochloracetyl-glykol, CH₂Cl.CO.O.CH₂.CH₂.O.CO.CH₂Cl, Sdp₃ 142—144°, erstarrt beim Abkühlen und bildet, aus Äther-Petroläther umkrystallisiert, farblose, rhombische, beiderseitig abgeschrägte Säulen vom Schmp. 45—46,5°. Die Verbindung ist unlöslich in Wasser und verseift sich außerordentlich langsam beim Schütteln mit Wasser.

0,2509 g Subst.: 0,3100 g CO₂, 0,0856 g H₂O. — 0,2514 g Subst.: 0,3361 g AgCl.

C ₆ H ₅ O ₄ Cl ₂	Ber. C 33,49	H 3,72	Cl 33,02
	Gef. „ 33,69	„ 3,82	„ 33,07

Monochloracetyl-diäthylenglykol, CH₂Cl.CO.O.CH₂.CH₂.O.CH₂.CH₂.OH, Sdp_{0,2} 130—142°, bildet ein zähflüssiges, wasserunlösliches Öl, das beim Schütteln mit Wasser unter Verseifung langsam in Lösung geht. Als Verseifungsprodukt konnte neben Monochloressigsäure Diäthylenglykol, CH₂OH.CH₂.O.CH₂.CH₂OH, als farbloses, süß schmeckendes Öl vom Sdp_{1,4} 130—150° isoliert werden.

0,2167 g Subst.: 0,3626 g CO₂, 0,1780 g H₂O.

C ₆ H ₁₀ O ₃	Ber. C 45,28	H 9,43
	Gef. „ 45,63	„ 9,19

Monochloracetyl-triäthylenglykol, CH₂Cl.CO.O.CH₂.CH₂.O.CH₂.CH₂.O.CH₂.CH₂.OH, Sdp_{0,5} 180—195°, gleicht der Verbindung des Diäthylenglykols. Bei der Verseifung wurde Triäthylenglykol, CH₂OH.CH₂.O.CH₂.CH₂.O.CH₂.CH₂.OH als farbloses, zähflüssiges, süß schmeckendes Öl vom Sdp₁₁ 165 bis 185° isoliert.

0,2474 g Subst.: 0,4345 g CO₂, 0,2061 g H₂O.

C ₈ H ₁₄ O ₄	Ber. C 48,00	H 9,33
	Gef. „ 47,90	„ 9,32

b) Darstellung aus Glykol und Monochloracetylchlorid. In eine Lösung von 18,2 g Glykol in 50 ccm Dioxan, die auf 87—89° erwärmt ist, läßt man unter ständigem Durchleiten eines lebhaften CO₂-Stromes 33,9 g Monochloracetylchlorid, verdünnt mit 25 ccm Dioxan, innerhalb einer Stunde eintropfen. Hiernach wird noch weiter 1 1/2 Stunden unter lebhaftem Durchleiten von CO₂ auf 90° erwärmt. Bei der Destillation des Reaktionsproduktes erhält man 29,75 g rohes Monochloracetyl-glykol vom Sdp., 86—100°, aus dem sich leicht durch mehrmalige Rektifikation ein reines Produkt vom Sdp. 84° (0,95 mm) bzw. 86° (1,6 mm) gewinnen läßt.

Der Ester ist geruchlos und mischt sich mit Wasser in jedem Verhältnis. Beim längeren Stehen mit Wasser wird er, wenn auch langsamer als das Tri- und Di-chloracetyl-glykol, zu Chloressigsäure und Glykol verseift.

0,4750 g Subst. verbrauchten nach 20 Stunden 33,92 ccm n/10-NaOH, ber. 34,29 ccm.

$d_4^{20} = 1,330$; $n_D^{20} = 1,46090$; $M_D = 23,57$ (ber. 23,72)

Das Mono-monochloracetyl-glykol disproportioniert sich beim längeren Aufbewahren in Gefäßen aus gewöhnlichem Glas zu Glykol und Di-monochloracetyl-glykol.

Sorgt man bei der Darstellung des Monochloracetyl-glykols nicht durch Durchleiten von CO₂ für eine rasche Entfernung der abgespaltenen Salzsäure, so erhält man neben dem Monochloracetyl-glykol reichliche Mengen von Chloressigsäure- β -chloräthylester, CH₂Cl.CO.O.CH₂.CH₂.Cl.

Einwirkung von Diazomethan auf das Mono-monochloracetyl-glykol

Die Reaktion verläuft infolge teilweiser Disproportionierung des Mono-monochloracetyl-glykols zu Glykol und Di-monochloracetyl-glykol ähnlich kompliziert, wie bei der entsprechenden Dichloracetylverbindung.

In 18,5 g Monochloracetyl-glykol werden nach und nach 6 g Diazomethan eingeleitet (ber. 5,88 g). Zuerst wird das Diazomethan rasch verbraucht, später verläuft die Reaktion träger. Das Reaktionsgemisch färbt sich langsam bräunlich. Durch mehrfache Destillation des Reaktionsproduktes wurden folgende Fraktionen erhalten:

Fraktion 1, Sdp. 121—126,5° (3,9 g) besteht, wie aus der Verseifung beim Schütteln mit Wasser hervorgeht, zu 50% aus Monochloressigsäure-methylester (Sdp. 127°) und zu 50% aus Glykolmonomethyläther (Sdp. 124,5°). Zur Trennung dieser beiden Verbindungen wurde die Fraktion mit überschüssiger Borsäure erhitzt und der Chloressigsäure-methylester abdestilliert; Sdp.₁₂ 29—32°.

0,1433 g Subst.: 0,1754 g CO₂, 0,0610 g H₂O.

C ₂ H ₅ O ₂ Cl	Ber. C 33,19	H 4,61
Gef. „	33,88	„ 4,76

0,1857 g Subst. verbraucht beim Schütteln mit Wasser unter Neutralisation nach 18 Stunden 9,77 ccm n/10-NaOH, ber. 9,94 ccm.

Der entstandene Borsäureester wird mit konz. Kalilauge zerlegt, der Glykolmonomethyläther abgetrennt und durch sein p-Nitrobenzoat charakterisiert, Schmp. 48,5—49,5°.

Fraktion 2, Sdp.₂ 34—36° (1,4 g), besteht aus einem Gemisch von Monochloressigsäuremethylester und Monochloracetyl-glykol-methyläther, die nicht weiter getrennt werden konnten.

Fraktion 3, Sdp._{0,3-0,4} 54—57° (5,9 g), besteht, wie die Verseifung beim Schütteln mit Wasser zeigt, aus nahezu reinem Monochlor-acetyl-glykol-methyläther, der mit wenig Glykol verunreinigt ist. Durch Erhitzen mit 1 g Borsäure und nochmalige Destillation wurde der Monochloracetyl-glykol-methyläther rein erhalten. Er bildet ein farbloses, esterartig riechendes Öl vom Sdp._{1,3} 60°; Ausbeute 3,8 g.

d₄²⁰ = 1,2015; n_D²⁰ = 1,48821; M_D = 33,85 (ber. 33,45)

0,1387 g verbraucht beim Schütteln mit Wasser und Neutralisieren 9,21 ccm n/10-NaOH, ber. 9,09 ccm.

0,1523 g Subst.: 0,2202 g CO₂, 0,0845 g H₂O.

C ₂ H ₅ O ₂ Cl	Ber. C 33,34	H 6,13
Gef. „	33,48	„ 6,21

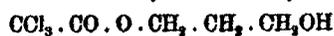
Fraktion 4, Sdp._{0,7} 95—120° (7,4 g). Aus dieser Fraktion scheiden sich nach kurzer Zeit 4,1 g Di-monochloracetyl-glykol krystallinisch ab, Schmp. 44,5—45,5°. Der flüssige Anteil (3 g) ist unverändertes Monochloracetyl-glykol.

Monochloracetyl-glykol-methyläther aus Glykolmonomethyläther und Chloracetylchlorid

Zu einer Lösung von 22,8 g Glykolmonomethyläther in 70 ccm Chloroform werden nach und nach 33,9 g Chloracetylchlorid hinzugegossen. Die langsam einsetzende Salzsäureentwicklung wird durch schwaches Erwärmen zu Ende geführt. Nach dem Abdestillieren des Chloroforms siedet der Monochloracetyl-glykol-methyläther unter 9 mm Druck bei 85—86°, Ausbeute 44,3 g.

IV. Trichloracetyl-derivate von 1,3-Glykolen

Mono-trichloracetyl-trimethylenglykol,



Die Darstellung erfolgte in der beim Monochloracetyl-glykol angegebenen Weise. Aus 22,8 g Trimethylenglykol und 54,6 g Trichloracetylchlorid wurden 41,3 g Trichloracetyl-trimethylen-glykol vom Sdp._{1,4} 101—102,5° erhalten. Dasselbe bildet ein farbloses, geruchloses, in Wasser schwer lösliches Öl. Beim Schütteln mit Wasser wird es rasch verseift.

0,1706 g Subst. verbrauchten nach 10 Minuten langem Schütteln mit Wasser unter gleichzeitiger Neutralisation 7,54 ccm n/10-NaOH, ber. 7,70 ccm.

$$d_4^{20} = 1,461; n_D^{20} = 1,48008; M_D = 43,08 \text{ (ber. 43,07)}$$

0,2098 g Subst.: 0,2080 g CO₂, 0,0603 g H₂O. — 0,2252 g Subst.: 0,4389 g AgCl.

C ₅ H ₇ O ₃ Cl ₃	Ber. C 27,10	H 3,18	Cl 43,06
	Gef. „ 27,04	„ 3,22	„ 43,21

Einwirkung von Diazomethan auf das Trichloracetyl-trimethylen-glykol

In 19,6 g Trichloracetyl-trimethylen-glykol werden nach und nach 10 g Diazomethan eingeleitet. Die Reaktion verläuft zuerst energisch, verlangsamt sich aber bald. Dabei färbt sich das Reaktionsgemisch braun. Bei der Destillation des Reaktionsproduktes wurden 4,2 g Chloroform und 12,2 g eines nicht destillierbaren, braunen Öles erhalten.

Die gleichen Produkte entstehen, wie bereits im theoretischen Teil auseinandergesetzt, bei Erhitzen des Trichloracetyl-

trimethylen-glykols mit einigen Tropfen Triäthylamin. 9,5 g des Esters lieferten 4,9 g Chloroform und 4,2 g eines nicht destillierbaren braunen Öls, in dem, wie die Verseifung ergibt, ein hochmolekularer, acyclischer Kohlensäureester des Trimethylenglykols vorliegt.

3,3 g des Öles wurden mit 25 com n/2-methylalkoholischer Natronlauge unter Rückfluß gekocht. Dabei geht das Öl vollständig in Lösung. Gleichzeitig scheidet sich ein weißer Niederschlag ab, der als Natriumcarbonat erkannt wurde (1,6 g). Die methylalkoholisch-wäßrige Lösung ergab nach dem Neutralisieren mit Salzsäure und Destillieren 0,82 g Trimethylenglykol vom Sdp. 155—195°. Dasselbe besitzt einen süßen Geschmack, ist mischbar mit Wasser und unlöslich in Äther.

Mono-trichloracetyl-dioxy-tetramethyl-methan,



Aus 31 g Dioxy-tetramethyl-methan und 50 g Trichloracetylchlorid wurden 59 g Trichloracetyl-dioxy-tetramethyl-methan vom Sdp. 133,5—134° (9 mm), bzw. 99° (0,45 mm) erhalten. Der Ester bildet ein farbloses, in Wasser unlösliches Öl von limonenartigem Geruch. Beim Schütteln mit Wasser wird er nur langsam verseift.

$$d_4^{20} = 1,344; n_D^{20} = 1,47422; M_D = 52,22 \text{ (ber. } 52,30)$$

0,1982 g Subst.: 0,2429 g CO₂, 0,0772 g H₂O.

C ₇ H ₁₁ O ₄ Cl ₃	Ber. C 33,67	H 4,45
	Gef. „ 33,42	„ 4,36

Bei der Einwirkung von Diazomethan auf das Trichloracetyl-dioxytetramethyl-methan ergibt sich ein ähnliches Bild wie beim Trichloracetyl-trimethylen-glykol.

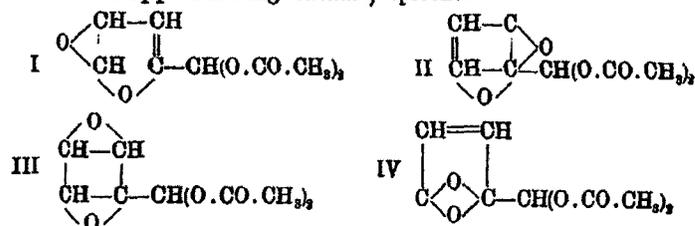
Mitteilung aus dem Organischen Laboratorium der Technischen
Hochschule Berlin

Über die Einwirkung von Benzopersäure auf Furfurol-diacetat

Von Helmuth Scheibler, Johannes Jeschke und Willy Beiser

(Eingegangen am 17. Mai 1933)

In früheren Mitteilungen ist die katalytische Hydrierung des Furfurol-diacetats¹⁾ sowie die Darstellung seiner Brom- und Jod-Substitutionsprodukte²⁾ beschrieben worden. Es folgt nun eine Untersuchung der Einwirkung von Benzopersäure, die zur Bildung eines Mono-oxyds des Furfurol-diacetats führte, da nur 1 Mol. Benzopersäure mit dem Furankern in Reaktion tritt. Das krystallisierte und destillierbare Oxyd, das in benzolischer Lösung monomolekular ist, lagert im Gegensatz zu Furfurol-diacetat weder Wasserstoff noch Brom an, ein Verhalten, das gegen Formel I, II und IV und für Formel III, die keine Doppelbindung enthält, spricht:



¹⁾ H. Scheibler, F. Sotschek u. H. Friese, Ber. 57, 1443 (1924); 58, 1961 (1925).

²⁾ H. Scheibler, J. Jeschke u. W. Beiser, Dies. Journ. [2] 136, 232 (1933). Dieser und der vorliegenden Mitteilung liegt die Dissertation von J. Jeschke (Berlin 1927) zugrunde, die von W. Beiser, Diss. (Berlin 1931) vervollständigt wurde. — Es ist übersehen worden, daß H. Gilman u. G. F. Wright mittlerweile die Darstellung von 5-Brom-furfurol aus Furfurol-diacetat beschrieben haben, Journ. Amer. Chem. Soc. 52, 1170 (1930).

Aus der Untersuchung der Verseifungsprodukte mit Mineralsäuren ließen sich keine Schlüsse bezüglich der Konstitution ziehen. Es handelte sich um ein Gemisch verschiedener, nicht identifizierbarer Ringaufspaltungsprodukte, das keine Furfurol-derivate enthält, wie sich aus dem Ausbleiben einer Färbung mit essigsäurem Anilin ergibt.

Die kürzlich von R. Pummerer und W. Reindel¹⁾ durch Einwirkung von Benzopersäure auf Isopren und Butadien erhaltenen Oxyde unterscheiden sich von dem von uns hergestellten Oxyd des Furfurol-diacetats dadurch, daß sie noch eine Doppelbindung besitzen, was sich aus ihrem Verhalten gegenüber Chlorjod und katalytisch angeregtem Wasserstoff ergibt.

Furan scheint nach orientierenden Versuchen 2 Mol. Sauerstoff bei der Behandlung mit Benzopersäure anzulagern; eine Mitteilung der Versuchsergebnisse soll später erfolgen.

Beschreibung der Versuche

Die Benzopersäure wurde im wesentlichen nach H. Wieland und F. Bergel dargestellt.²⁾ Als Lösungsmittel für Benzoylsuperoxyd benutzten wir ebenso wie Pummerer und Reindel (a. a. O.) nicht Benzol sondern Toluol. Zur schnellen Abtrennung des Alkohol-Toluolgemisches vom Natriumsalz der Benzopersäure erwies sich die Verwendung eines Pukalfilters als zweckmäßig. Die Benzopersäure wurde nicht in fester Form isoliert, sondern nur der Oxydationswert der erhaltenen Lösung in Chloroform jodometrisch ermittelt. Die auf das angewandte 97prozent. Benzoylsuperoxyd berechnete Ausbeute betrug 65–80% an aktivem Sauerstoff. — In der zunächst gemachten Annahme, daß die beiden Doppelbindungen des Furfurol-diacetats je 1 Atom Sauerstoff anlagern würden, ließ man auf 1 Mol. desselben 2,2 Mol. Benzopersäure einwirken.

Zu 100 ccm einer Lösung von Benzopersäure in Chloroform, deren Gehalt zu 3,46 g jodometrisch festgestellt worden war, wurden 2,0 g Furfurol-diacetat gegeben. Da die Reaktion bei Zimmertemperatur sehr langsam verlief, so wurde im Wasserbade auf 40–50° erwärmt. Nach 40 Stunden gab eine Probe der Oxydationslösung mit Kaliumjodidlösung nur noch schwache

¹⁾ Ber. 66, 335 (1933).

²⁾ Ann. Chem. 446, 28 (1925).

Jodabscheidung. Das Lösungsmittel wurde nun unter vermindertem Druck abgedampft und die zurückbleibende, allmählich vollständig erstarrende Krystallmasse mehrmals mit siedendem Petroläther ausgezogen. Hierdurch wurde hauptsächlich Benzoesäure in Lösung gebracht, und es blieb ein undeutlich krystallisierendes Produkt zurück, das Fehlingsche Lösung stark reduzierte. Nach dem Lösen in wenig Äther und Ausfällen mit Petroläther trat Krystallisation ein. Zur weiteren Reinigung wurde das noch schwach gelb gefärbte und eine ölige Beimengung enthaltende Produkt in Äther gelöst und mit Tierkohle behandelt. Aus der nunmehr farblosen Lösung schieden sich nach dem Eindunsten in einer Eis-Kochsalz-Kältemischung farblose Nadelchen ab.

0,2048 g Subst.: 0,3762 g CO₂, 0,0893 g H₂O.

C ₉ H ₁₀ O ₆ (214,08)	Ber. C 50,45	H 4,71
	Gef. „ 50,10	„ 4,84

Molekulargewichts-Bestimmung (kryoskopisch) 0,2813 g Subst. in 17,4 g Benzol: $\Delta = 0,36^\circ$.

Mol.-Gew. Ber. 214 Gef. 225

Das Oxyd des Furfurol-diacetats sintert bei 115° und schmilzt bei 118—119°. Es ist im Hochvakuum sublimierbar und destillierbar, Sdp. 120°/2 mm. Beim Erwärmen mit Wasser zersetzt es sich unter Gelbfärbung, Fehlingsche Lösung wird reduziert und mit sodaalkalischer Permanganatlösung tritt sofort Abscheidung von Mangandioxyd ein. Mit essigsauerm Anilin gibt das Oxyd eine intensiv orangerote Färbung, die sich deutlich von der weinroten Färbung des Furfurols mit demselben Reagens unterscheidet.

Bei der Wiederholung der Darstellung kam auf 1 Mol. Furfurol-diacetat nur die zur Bildung des Mono-oxyds ausreichende Menge von Benzopersäure (1,2 Mol.) zur Anwendung. Da die Ausbeute infolge der verlustreichen Trennung von beigemengter Benzoesäure durch Extraktion mit Petroläther sehr gering war, so wurde versucht, die letztere auf andere Weise aus dem Oxydationsgemisch zu entfernen. Durch Überführung in ihren Methylester, was durch 12 stündiges Aufbewahren des Reaktionsgemisches aus 4 g Furfurol-diacetat mit 1 prozent. methylalkoholischer Salzsäure erreicht wurde, ließ sich eine Trennung durch fraktionierte Destillation erreichen. Bei der

Destillation im Hochvakuum ging zunächst Benzoesäure-methylester bei $80^{\circ}/2$ mm über, dann folgte bei $120^{\circ}/2$ mm das Oxyd des Furfurol-diacetats, das krystallinisch erstarrte. Doch betrug die Ausbeute nach dem Umkrystallisieren auch nur 8% d. Th. Wahrscheinlich war die Hauptmenge des Reaktionsproduktes durch die Einwirkung der methylalkoholischen Salzsäure verändert worden, da bei der Destillation 0,85 g eines verharzten Produktes zurückblieben.

Ferner ließ sich die Benzoesäure aus der Lösung des Oxydationsgemisches in Äther oder Chloroform als saures Ammoniumsalz ($C_6H_5 \cdot COONH_4$, $C_6H_5 \cdot COOH$) ausfällen beim Einleiten der eben ausreichenden Menge von trockenem Ammoniak in die gekühlte Lösung. Beim Destillieren des Rückstandes (aus 5 g Furfurol-diacetat) ging bei $120^{\circ}/2$ mm 1,0 g eines hellgelben Öles über, das krystallinisch erstarrte und beim Umkrystallisieren aus Äther + Petroläther 0,4 g Krystalle vom Schmp. 118° lieferte. Bei der Destillation hinterblieb eine erhebliche Menge eines verharzten Rückstandes.

Bei längerer Einwirkung von gasförmigem Ammoniak oder einer Lösung von Ammoniak in Methanol erfolgte Abspaltung von Acetamid unter gleichzeitiger Bildung verharzter Produkte.

Zur hydrolytischen Spaltung des aus 2,5 g Furfurol-diacetat erhaltenen, vom Lösungsmittel durch Verdampfen unter vermindertem Druck befreiten Oxydationsgemisches wurde mit 25 ccm n/10-Schwefelsäure einige Stunden auf der Maschine geschüttelt. Durch mehrfache Extraktion mit Petroläther ließ sich die Benzoesäure entfernen. Der Extrakt war sowohl frei vom Oxyd des Furfurol-diacetats, als auch von Furfurol selbst, da er mit essigsaurem Anilin weder eine orangerote, noch eine weinrote Färbung gab. Nach quantitativer Entfernung der Schwefelsäure mit Bariumhydroxyd wurde beim Eindampfen des wäßrigen Filtrats 0,9 g eines dunkel gefärbten Sirups erhalten, der Fehlingsche Lösung stark reduzierte. Er zeigte keine Neigung zur Krystallisation. Mit Aldehydeagentien wie Phenylhydrazin, p-Nitrophenylhydrazin und Benzyl-phenylhydrazin trat sofort Umsetzung ein, doch krystallisierten die Reaktionsprodukte nicht. Es gelang auch nicht, das Aldehydgruppen enthaltende Reaktionsprodukt durch Oxydation mit Brom in eine krystallisierte Säure überzuführen. Hierzu wurde

in konz. wäßriger Lösung unter zeitweiliger Erwärmung bis 50° mit überschüssigem Brom behandelt, bis die Reaktion nach 60 Stunden mit Fehlingscher Lösung negativ war. Beim Eindampfen unter vermindertem Druck hinterblieb ein dunkel gefärbter Sirup, aus dem sich eine geringe Menge von Krystallen allmählich abschied. Das aus diesem sauren Produkt erhaltene Kalksalz und Kupfersalz waren in Wasser leicht löslich und krystallisierten nicht. In alkoholischer Lösung wurde mit Bleiacetat eine weiße Fällung erhalten.

Zur Hydrierung des Oxyds des Furfurol-diacetats wurde genau so verfahren, wie beim Furfurol-diacetat selbst (a. a. O.), das sich ohne Schwierigkeit in die Tetrahydroverbindung hatte überführen lassen.

0,5 g krystallisiertes Oxyd wurden in 25 ccm Eisessig gelöst, 0,2 g Platinmohr¹⁾ zugegeben und 2 Stunden in einer Wasserstoffatmosphäre geschüttelt. Auch nach zweimaliger Aktivierung des Katalysators mit Sauerstoff (Luft) erfolgte keine Wasserstoffaufnahme. — Dann wurde vom Platinmohr abfiltriert und das Filtrat mit 2 g palladierter Tierkohle²⁾ (5 Prozent mit 0,1 g Palladium) versetzt. Es erfolgte aber ebensowenig beim Schütteln mit diesem Katalysator in der Wasserstoffatmosphäre eine Gasaufnahme. — Auch bei Verwendung von Äther als Lösungsmittel ließ sich mit palladierter Tierkohle keine Hydrierung erzielen. Der Äther war durch Waschen mit Natronlauge, dann mit sodaalkalischer Permanganatlösung gereinigt und über Natriumdraht getrocknet worden. — Wie durch besondere Versuche festgestellt wurde, gaben die angewandten Katalysatoren glatte Wasserstoffanlagerung beim Furfurol-diacetat.

Zur Bromierung wurde das Oxyd des Furfurol-diacetats, in Chloroform gelöst, mit Brom versetzt. Auch beim längeren Stehen im Sonnenlicht trat keine Entfärbung ein. Nach dem Verdunsten des Chloroforms schieden sich Krystalle ab, die aus dem unveränderten Ausgangsmaterial bestanden.

¹⁾ Darstellung nach R. Willstätter u. E. Waldschmidt-Leitz, Ber. 54, 121 u. 123 (1921).

²⁾ Darstellung nach C. Mannich u. E. Thiele, Ber. Dtsch. Pharm. Ges. 26, 37 (1916).

Mittteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Heidelberg

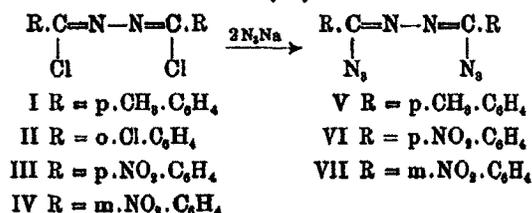
Über die Umsetzung von Diacyldihydrasidchloriden mit Stickstoffnatrium

Von R. Stollé

Nach Versuchen von O. Kramer¹⁾, E. Schick²⁾ und H. Erbe³⁾

(Eingegangen am 6. Mai 1933)

In Verfolg der Untersuchungen von R. Stollé und A. Netz⁴⁾ über die Umsetzung von Dibenzhydrazidchlorid mit Natriumazid wurde die Reaktion bei weiteren Acyldihydrasidchloriden untersucht. Es wurden Diacyldihydrasidazide



und besonders bei Anwendung eines größeren Überschusses von Natriumazid, in dem schon beschriebenen Reaktionsverlauf, jeweils das Natriumsalz einer Säure gewonnen. (Vgl. Formel VIII bis XIa.)

Die Spaltung der aus Di-o-chlorbenzhydrazidchlorid und Natriumazid gewonnenen Säure $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{N}_9\text{Cl}_2$ mit Salzsäure, in Amino-1-o-chlorphenyl-5-tetrazol und o-Chloranilin deutet viel-

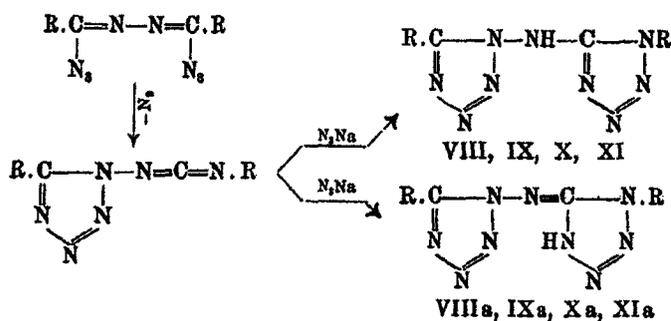
¹⁾ O. Kramer, Über die Umsetzung von p-Tolylal-p-tolyhydrazidchlorid und Di-p-tolyhydrazidchlorid mit Natriumazid, Inaug.-Diss. Heidelberg, 1923.

²⁾ E. Schick, Über die Umsetzung von o-Chlorbenzal-o-chlorbenzhydrazidchlorid und Di-o-chlorbenzhydrazidchlorid mit Natriumazid, Inaug.-Diss. Heidelberg, 1925.

³⁾ H. Erbe, Über die Umsetzung von Nitrobenzhydrazidchloriden mit Natriumazid, Inaug.-Diss. Heidelberg, 1924.

⁴⁾ B. 55, 1297 (1922).

leicht auf eine der Formel (IXa) entsprechende Zusammensetzung hin, ohne aber eine eindeutige Entscheidung, zumal wegen der Möglichkeit der Wanderung des Wasserstoffs, zuzulassen. Die Säure $C_{14}H_{11}N_9$ ¹⁾ liefert bei der Spaltung mit Salzsäure im Bombenrohr bei 130° neben Phenyl-5-tetrazol (wohl aus zunächst gebildetem Phenyl-5-amino-1-tetrazol entstanden) Anilin.



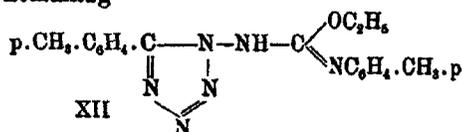
VIII oder VIIIa R = p.CH₃.C₆H₄

IX oder IXa R = o.Cl.C₆H₄

X oder Xa R = p.NO₂.C₆H₄

XI oder XIa R = m.NO₂.C₆H₄

Wie aus Dibenzhydrazidazid¹⁾ wurde beim Erhitzen von Di-p-toluyldiazidazid mit Äthylalkohol der entsprechende Isoharnstoffabkömmling



gewonnen.

Di-p-toluyldiazidchlorid (I)

Die Lösung von 25 g p-Toluyldiazin in 500 ccm trockenem Tetrachlorkohlenstoff wurde bei 35–40° etwa 50 Stunden mit Chlorgas behandelt, bis beim Erkalten keine Abscheidung mehr eintrat. Die beim Eindunsten verbleibende Masse stellte, aus Alkohol umkrystallisiert, schwach grünlichglänzende Nadelchen vom Schmp. 138° dar.

¹⁾ Ber. 55, 1302 (1922).

0,1696 g Subst.: 14,58 ccm N (28°, 753 mm). — 0,1294 g Subst.:
0,1213 g AgCl.

$C_{10}H_{14}N_2Cl_2$	Ber. N 9,18	Cl 23,24
	Gef. „ 9,47	„ 23,19

Nicht in Wasser, leicht in Äther, Methanol, Äthylalkohol und Aceton löslich. Reines Di-p-toluyldihydrazidchlorid ist, aus alkoholischer Lösung mit Wasser in feiner Verteilung ausgefällt, gegen verdünnte Natronlauge bei Wasserbadtemperatur recht beständig.

Aus den alkoholischen Mutterlaugen, die allerdings längere Zeit an der Luft gestanden hatten, konnte in geringen Mengen Hydrazindichlorhydrat, Di-p-tolyl-3,6-tetrazin-1,2,4,5¹⁾ (aus Benzol schön violett gefärbte Nadelchen vom Schmp. 238°) und p-Tolunitril herausgearbeitet werden.

Di-p-toluyldihydrazid-azid (V)

Die Aufschlammung von 20 g Di-p-toluyldihydrazidchlorid in 300 ccm 5 prozent. Alkohol wurde etwa 10 Stunden mit 15 g Natriumazid bei Siedetemperatur verrührt. Die anfangs farblose Flüssigkeit färbte sich nach und nach rötlich, während sich Di-p-toluyldihydrazid-azid als intensiv gelb gefärbter Körper abschied, der mit heißem Alkohol und Wasser gewaschen wurde. Aus Alkohol umkrystallisiert, gelbe Blättchen, die sich bei 145° unter Braunfärbung zersetzen. Ausbeute etwa 40%.

0,0775 g Subst.: 24,0 ccm N (25°, 750 mm).

$C_{10}H_{14}N_6$	Ber. N 35,21	Gef. N 33,90 ²⁾
-------------------	--------------	----------------------------

Nicht in Wasser, schwer in Äther und Alkohol, leicht in Benzol und Tetrachlorkohlenstoff löslich. Die bei der Darstellung des Diazids erhaltenen alkoholischen Mutterlaugen enthielten die nachstehend beschriebene Säure $C_{10}H_{14}N_6$, die quantitativ bei längerem Kochen von Di-p-toluyldihydrazidchlorid mit überschüssigem Natriumazid in Alkohol entsteht. Di-p-toluyldihydrazidazid zersetzt sich sowohl trocken wie in alkoholischer Aufschlammung im Sonnenlicht unter lebhafter Stickstoffentwicklung und Bildung von p-Tolunitril.

¹⁾ Ann. Chem. 298, 17 (1897); Ber. 27, 3272 (1894).

²⁾ Verpuffte bei der Analyse sehr leicht, so daß ein 1,2 m langes Verbrunnungsrohr benutzt wurde.

Bei der Verkochung von Di-p-toluyldiazid in Benzol im Kohlensäurestrom wurde aus 1 Mol. desselben etwa 1,5 Mol. Stickstoff entwickelt. Die beim Eindunsten der benzolischen Lösung gewonnenen schön gelb gefärbten Krystalle, die unscharf bei 117° schmolzen, lieferten beim Auskochen mit Alkohol feine Nadelchen von Amino-1-p-tolyl-5-tetrazol-1,2,3,4, und als Rückstand einen schön gelb gefärbten Körper, der nicht ganz scharf bei 123° schmolz. Eine eingehende Untersuchung steht noch aus.

Säure $C_{16}H_{15}N_9$ (VIII) bzw. (VIIIa)

p-Tolyl-1'-tetrazolylamino-5')-1-p-tolyl-5-tetrazol (VIII)
oder p-Tolyl-1'-(p-tolyl-5'-iminotetrazolyl-1')-5-tetrazol-
dihydrid-4,5 (VIIIa)

18 g (60 MM) Di-p-toluyldiazidchlorid wurden mit 15,6 g (240 MM) Natriumazid in Alkohol etwa 20 Stunden bei Siedehitze verrührt. Der beim Eindampfen des alkoholischen Filtrats verbliebene Rückstand wurde mit Wasser und Äther zur Entfernung eines Nebenproduktes geschüttelt. Die wäßrige Schicht schied beim Ansäuern mit verdünnter Salzsäure einen dicken weißen Niederschlag aus, der aus Alkohol umkristallisiert, feine Nadelchen darstellt, die bei 184° unter Braunfärbung und lebhafter Zersetzung schmelzen.

3,350 mg Subst.: 1,086 ccm N (15°, 754 mm).

$C_{16}H_{15}N_9$ Ber. N 37,84 Gef. N 38,12

0,3176 g Subst. verbrauchten 9,53 ccm n/10-NaOH; ber. 9,48.

Wenig in Äther, mäßig in Alkohol und Benzol, leicht in Soda löslich. Die alkoholische Lösung gibt auf Zusatz alkoholischer Silbernitratlösung einen in Ammoniak löslichen Niederschlag.

Die ätherische Schicht hinterließ beim Eindunsten einen roten, schmierigen Niederschlag, aus dem ein mäßig in Äther, leicht in Alkohol lösliches Krystallpulver vom Schmp. 170° herausgearbeitet werden konnte. Eine nähere Untersuchung steht noch aus.

Bei längerem Kochen der Säure mit starker Salzsäure trat nur eine sehr geringe Zersetzung ein. Es wurde ein ober-

halb 340° schmelzender gelb gefärbter Körper und p-Toluidin als Oxalat herausgearbeitet.

Die Säure $C_{16}H_{15}N_9$ wurde andererseits, wie schon erwähnt, aus den Mutterlaugen bei der Darstellung des Di-p-toluyldiazidazids gewonnen.

Das Natriumsalz der Säure $C_{16}H_{15}N_9$ wurde nach Befechten mit Alkohol durch Neutralisation mit Normalnatronlauge (Phenolphthalein als Indicator) auf dem Wasserbad dargestellt. Die Lösung schied beim Erkalten einen gelben Körper ab, der durch Umkrystallisation aus Wasser rein gewonnen wurde und unter Gasentwicklung bei 195° schmilzt. Gut stimmende Natriumwerte konnten nicht erhalten werden, da es nicht gelang, den organischen Rest zu zerstören, ohne daß Verpuffung eintrat. Das Natriumsalz ist schwer in der Kälte, mäßig in der Hitze in Wasser, leicht in Alkohol löslich und wird schon von Kohlensäure in wäßriger Lösung zerlegt.

Setzt man das Natriumsalz mit der berechneten Menge Silbernitrat in heißer wäßriger Lösung um, so entsteht das Silbersalz, das nicht in Wasser und Alkohol, leicht in verdünntem Ammoniak löslich ist. Beim Erhitzen auf dem Spatel oder im Porzellantiegel tritt lebhaftere Verpuffung ein.

Methylester der Säure $C_{16}H_{15}N_9$ (VIII) oder (VIIIa)

1. Die Lösung von 3,5 g (10 MM) des Natriumsalzes $C_{16}H_{15}N_9Na$ in 200 ccm Wasser wurde nach Zusatz einiger Kubikzentimeter 2n-Natronlauge und 3 g (20 MM) Dimethylsulfat einige Zeit geschüttelt. Die abgeschiedenen Flöckchen stellten, aus Methanol umkrystallisiert, rhombische Täfelchen dar, die bei 163° unter Gasentwicklung schmelzen.

0,395 mg Subst.: 8,340 mg CO_2 , 1,640 mg H_2O . — 3,260 mg Subst.: 1,000 ccm N (15°, 754 mm).

$C_{17}H_{17}N_9$	Ber. C 58,75	H 4,93	N 36,31
	Gef. „ 58,41	„ 4,71	„ 36,03

Nicht in Wasser und Alkalien, wenig in Methanol und Äthylalkohol löslich.

2. Etwa 5 g des Silbersalzes $C_{16}H_{14}N_9Ag$ wurden mit 7,5 g Jodmethyl in 50 ccm trockenem Äther auf 60° im Autoklaven etwa 5 Stunden erhitzt. Der ungelöste Anteil wurde mehrmals mit Methanol ausgekocht. Die beim Einengen des Filtrats

gewonnenen feinen Kryställchen erwiesen sich durch Eigenschaften und Schmelzpunkt, auch dem einer Mischprobe, mit dem durch Umsetzung des Natriumsalzes mit Dimethylsulfat erhaltenen Produkt als übereinstimmend (Schmp. 163°). Ausbeute etwa 2 g.

In einem Fall wurde aus dem Silbersalz bei Einwirkung von Jodmethyl ein Körper vom Schmp. 146° herausgearbeitet, der vielleicht den isomeren Ester darstellt.

[[p-Tolylimino-äthoxy)-methyl]-amino-1-p-tolyl-
5-tetrazol (XII)

5 g Di-p-toluyldiazidazid wurden in 150 ccm absolutem Alkohol 12 Stunden unter Rühren erhitzt, wobei nur ein kleiner Teil des Diazids verändert wurde und in Lösung ging. Die aus dem eingeeengten Filtrat gewonnene Ausscheidung stellte, aus Alkohol umkrystallisiert, flache Nadelchen vom Schmp. 143° dar. Ausbeute etwa 15%.

3,496 mg Subst.: 0,753 ccm N (13°, 746 mm).

$C_{18}H_{20}ON_6$ Ber. N 25,0 Gef. N 25,23

Nicht in Wasser, mäßig in Äther, leicht in Alkohol löslich.

Der Isoharnstoffabkömmling, aus Alkohol mit Wasser in feiner Verteilung ausgefällt, löst sich nicht auf Zusatz von Soda, wohl aber von Natronlauge. Wurde Di-p-toluyldiazidazid etwa 30 Stunden mit Methanol im Autoklaven erhitzt, so konnten aus dem Filtrat farblose Krystalle vom Schmp. 137° herausgearbeitet werden, die wohl [[p-Tolyl-imino-methoxy)-methyl]-amino-1-p-tolyl-5-tetrazol darstellen.

Di-o-chlorbenzhydrazidchlorid (II)

Die Lösung von 30 g o-Chlorbenzalazin in 750 ccm trockenem Tetrachlorkohlenstoff wurde unter sorgfältigem Ausschluß von Feuchtigkeit nach Zusatz von etwas Jod mit einem reichlichen Überschuß von Chlor (aus 70 g Kaliumpermanganat und 300 ccm konz. Salzsäure) bei 50° behandelt. Der beim Eindunsten im Vakuum verbleibende Rückstand wurde mit wenig Alkohol gewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert. Rautenförmige Krystalle vom Schmp. 106°.

0,3415 g Subst.: 25,2 ccm N (23°, 752 mm). — 0,1879 g Subst.: 0,3125 g AgCl.

$C_{14}H_8N_6Cl_4$	Ber. N 8,09	Cl 41,01
	Gef. „ 8,19	„ 41,14

Leicht in der Hitze in Äther, Alkohol und Tetrachlor-kohlenstoff löslich; beständig auch bei mehrstündigem Erwärmen auf dem Wasserbad gegen 2 n-Salzsäure.

Die alkoholische Lösung gibt mit alkoholischer Silbernitrat-lösung erst beim Kochen einen Chlorsilberniederschlag.

o-Chlor-benzalazin liefert beim Behandeln mit Chlor bei 50° ohne Zusatz eines Katalysators nur wenig Di-o-chlorbenz-hydrazidchlorid, bei Siedehitze o-Chlorbenzonitril vom Schmelz-punkt 43°.

Säure $C_{14}H_8N_6Cl_2$

(o-Chlorphenyl-1'-tetrazolyl-amino-5')-1-o-chlorphenyl-5-tetrazol (IX) oder o-Chlorphenyl-1-(o-Chlorphenyl-5'-imino-tetrazolyl-1')-5-tetrazoldihydrid-4,5 (IXa)

Die Lösung von 17,3 g (50 MM) Di-o-chlorbenzhydrazid-chlorid in 500 ccm 95prozent. Alkohol wurde mit 19,5 g (300 MM) Natriumazid 30 Stunden lang unter Rühren zum Sieden erhitzt, wobei sich die anfangs farblose Flüssigkeit nach und nach bräunlich färbte. Der beim Eindunsten des Filtrats im Vakuum verbleibende Rückstand wurde mit Wasser und Äther auf-genommen. Der aus der wäßrigen Lösung auf Zusatz ver-dünnter Schwefelsäure ausfallende voluminöse Niederschlag stellte, aus Alkohol umkrystallisiert, Nadelchen dar, die bei 166° unter Zersetzung und Braunfärbung schmelzen. Beim Erhitzen oder auf dem Spatel tritt Verpuffung ein. Ausbeute etwa 85%.

0,1225 g Subst.: 36,4 ccm N (18°, 739 mm).

$C_{14}H_8N_6Cl_2$ Ber. N 33,67 Gef. N 33,97

0,1703 g Subst. verbrauchten 4,45 ccm n/10-NaOH (ber. 4,55).

Die Säure ist in kohlensauren und essigsauren Alkalien, wenig in Äther, leicht in der Hitze in Alkohol, Benzol, Toluol und Eisessig löslich.

Die alkoholische Lösung gibt mit alkoholischer Silbernitrat-lösung einen in Ammoniak löslichen Niederschlag des Silber-salzes.

Als Nebenprodukt bei der Darstellung der Säure $C_{14}H_9N_3Cl_2$ wurden beim Behandeln der wäßrigen Lösung des Natriumsalzes mit Äther gelöst in geringer Menge ein nach mehrfachem Umkrystallisieren bei 222° schmelzender, rotgelber und in etwas größerer Menge aufgeschlämmt ein bei 202° schmelzender Körper, der aus Alkohol in Blättchen krystallisiert, gewonnen. Die Konstitution konnte zunächst nicht festgestellt werden.

Wurden 5 g der Säure mit wenig Alkohol angefeuchtet, mit 250 ccm Salzsäure 150 Stunden am Rückflußkühler gekocht, so wurden als Spaltungstücke Amino-1-o-chlorphenyl-5-tetrazol (etwa 2 g) und o-Chloranilin (als Benzoylderivat gekennzeichnet) gefaßt.

Methylester der Säure $C_{14}H_9N_3Cl_2$ (IX) bzw. (IXa)

Die Lösung von 7,5 g (20 MM) der Säure in etwas überschüssiger Natronlauge wurde mit 2,5 g (20 MM) Dimethylsulfat gut durchgeschüttelt. Die sich zunächst an den Wandungen des Gefäßes absetzende, schmierige, nach einiger Zeit fest werdende Ausscheidung wurde mehrmals mit Methanol ausgezogen. Die aus diesen Auszügen erhaltenen Krystallisationen zeigten alle den gleichen Schmelzpunkt. Lange, dünne Blättchen, die bei 175° unter Gasentwicklung schmelzen. Ausbeute fast quantitativ.

0,1431 g Subst.: 0,2422 g CO_2 , 0,0484 g H_2O . — 0,0638 g Subst.: 18,2 ccm N (21° , 744 mm).

$C_{14}H_9N_3Cl_2$	Ber. C 46,39	H 2,84	N 32,47
	Gef. „ 46,17	„ 3,39	„ 31,60

Nicht in Wasser und Alkalien, kaum in Äther, mäßig in heißem Methanol und Äthylalkohol löslich. Die alkoholische Lösung verändert sich auf Zusatz von alkoholischer Silbernitratlösung nicht.

Der gleiche Ester wurde durch Umsetzung des Silberosalzes (durch Fällen einer alkoholischen Lösung der Säure mit alkohol. Silbernitratlösung gewonnen; löslich in Ammoniak, nicht in verd. Salpetersäure) erhalten; 5 g des Silbersalzes wurden mit 12 g Jodmethyl versetzt, wobei dieses unter Abscheidung von Jodsilber ins Sieden geriet. Das Gemisch wurde nach Zugabe von 25 ccm Methanol noch etwa 1 Stunde am Rückflußkühler erhitzt. Der nach dem Abgießen der bräun-

lichen Lösung verbleibende Rückstand wurde mehrmals mit Methanol ausgekocht. Es schieden sich Krystalle ab, die, nochmals umkrystallisiert, den Schmp. 175° zeigten und in allen Eigenschaften mit dem durch Umsetzung des Natriumsalzes der Säure mit Dimethylsulfat gewonnenen Produkte übereinstimmten.

Äthylester der Säure $C_{14}H_{13}N_9Cl_2$ (IX) oder (IXa)

5 g des Silbersalzes $C_{14}H_{13}N_9Ag$ wurden mit 20 g Jodäthyl in einer Reibschale verrieben. Das gelb gefärbte Gemisch wurde nach Zugabe von 25 ccm Äthylalkohol mehrere Stunden auf dem Wasserbad am Rückflußkühler erhitzt. Das heiße Filtrat schied beim Erkalten Krystalle vom Schmp. 122° ab. Weitere Mengen wurden durch Anziehen des Rückstandes und Einengen der Mutterlauge erhalten. Ausbeute mäßig.

3,426 mg Subst.: 0,885 ccm N (14° , 767 mm).

$C_{16}H_{15}N_9Cl_2$ Ber. N 31,01 Gef. N 31,34

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

Di-p-nitrobenzhydrazidazid (VI)

15 g Di-p-nitrobenzhydrazidchlorid¹⁾ und 7 g Natriumazid wurden in 400 ccm Aceton einige Stunden bei Siedehitze verührt. Der ungelöste Anteil wurde mit Aceton und warmem Wasser behandelt, dann aus Chloroform umkrystallisiert. Rotgelbe Nadeln, die bei 161° verpuffen.

0,0825 g Subst.: 28,0 ccm N (26° , 746 mm).

$C_{14}H_8O_4N_{10}$ Ber. N 36,87 Gef. N 36,76

Nicht in Wasser, sehr schwer, auch in der Hitze, in Äther und Alkohol, schwer in Aceton und Essigester, leicht in Benzol und Chloroform löslich. Zersetzt sich unter der Einwirkung des grellen Sonnenlichts sowohl in trockenem Zustand als in Lösung quantitativ unter Gasentwicklung und Bildung von p-Nitrobenzonitril.

Aus dem beim Eindunsten des acetonischen Filtrats verbleibenden Rückstand wurde nach dem Ansäuern mit ver-

¹⁾ Dies. Journ. [2] 74, 21 (1906).

dünnter Schwefelsäure die nachstehend beschriebene Säure $C_{14}H_9O_4N_{11}$ herausgearbeitet. Bei der Einwirkung von Natriumazid auf Di-p-nitrobenzhydrazidchlorid in Alkohol konnte in einem Falle neben Di-p-nitrobenzhydrazidazid eine geringe Menge eines in Äther, Alkohol und Chloroform fast unlöslichen Körpers, der bei 149° sehr lebhaft verpufft, herausgearbeitet werden; vielleicht stellt er das p-Nitrobenzenylazid des Amino-1-p-nitro-phenyl-5-tetrazols dar.

2,844 mg Subst.: 0,930 ccm N (19° , 757 mm).

$C_{14}H_9O_4N_{10}$ Ber. N 36,84 Gef. N 36,55

Säure $C_{14}H_9O_4N_{11}$ (X) oder (Xa)

(p-Nitrophenyl-5-tetrazolamino-1)-5-p-nitrophenyl-1-tetrazol (X) oder p-Nitrophenyl-1'-(p-Nitrophenyl-5'-iminotetrazolyl-1')-5-tetrazoldihydrid-4,5 (Xa)

20 g Di-p-nitrobenzhydrazidazid wurden mit 7 g Natriumazid in 350 ccm Amylalkohol 4 Stunden unter lebhaftem Rühren zum Sieden erhitzt. Der ungelöste Anteil wurde mit Äther und wenig Wasser gewaschen, dann mit siedendem Wasser aufgenommen. Das Filtrat schied beim Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure einen weißen Niederschlag ab, der aus Eisessig umkrystallisiert gelbstichige, ganz feine Nadeln darstellt; diese schmelzen bei 202° unter lebhafter Zersetzung und Braunfärbung.

0,0379 g Subst.: 30,0 ccm N (22° , 750 mm).

$C_{14}H_9O_4N_{11}$ Ber. N 38,98 Gef. N 38,59

Kaum in Äther, schwer in heißem Alkohol, mäßig in der Hitze in Xylol und Eisessig löslich. Geht beim Erwärmen mit Ammoniak, Soda und Alkalien mit gelbroter Farbe in Lösung. Das durch Neutralisation mit Natronlauge in der Wärme gewonnene Natriumsalz, das beim Erkalten der gelbroten Lösung zu einer Gallerte erstarrte, stellte getrocknet ein rötliches amorphes Pulver dar, das kaum in kaltem, mäßig in heißem Wasser löslich ist. Die Lösung reagiert neutral und gibt mit Quecksilberchlorid-, Silbernitrat- und Kupfersulfatlösungen weiße bzw. schmutzigrüne Niederschläge.

Die Säure entsteht andererseits bei längerem Verrühren von Di-p-nitrobenzhydrazidazid in Aceton oder Alkohol bei Siedehitze mit einem größeren Überschuß von Natriumazid.

Di-m-nitrobenz-hydrazidchlorid (IV)

Ein inniges Gemisch von 10 g Di-m-nitrobenzhydrazid mit 30 g Phosphorpentachlorid wurde auf etwa 270° bis zum Schmelzen erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde mit Äther überschichtet und mit viel Eis behandelt. Der mit Wasser gewaschene, ungelöst bleibende Rückstand stellte, nach mehrfachem Umkrystallisieren aus Aceton, kanariengelbe verfilzte Nadelchen vom Schmp. 193° dar.

0,0872 g Subst.: 29,6 ccm N (27°, 746 mm).

$C_{14}H_8O_4N_{10}$ Ber. N 36,87 Gef. N 36,65

Nicht in Wasser, schwer, auch in der Hitze, in Äther und Alkohol, leicht in heißem Aceton und Essigester löslich. Das Chlorid ist auch in der Hitze gegen alkoholische Silbernitratlösung recht beständig.

Ein aus der ätherischen Schicht und den acetonischen Mutterlaugen gewonnenes Nebenprodukt, aus heißem Eisessig Nadelchen vom Schmp. 226°, stellt wohl Di-m-nitrophenylfurodiazol dar. Die alkoholische Lösung gibt mit alkoholischer Silbernitratlösung keinen Niederschlag.

Di-m-nitrobenzhydrazidazid (VII)

15 g Di-m-nitrobenzhydrazidchlorid wurden mit 8 g Natriumazid in 250 ccm siedendem Alkohol etwa 3 Stunden verrührt. Der nach und nach breiig werdende Kolbeninhalt wurde heiß abgesaugt, mit Alkohol und Wasser gewaschen. Der Filtrerrückstand wurde aus Chloroform umkrystallisiert. Feine kanariengelbe Nadelchen, die bei 156° unter Braunfärbung leicht verpuffen.

0,0872 g Subst.: 29,6 ccm N (27°, 746 mm).

$C_{14}H_8O_4N_{10}$ Ber. N 37,87 Gef. N 36,65

Schwer auch in der Hitze in Äther und Alkohol, mäßig in Chloroform löslich. Eine Aufschlammung von Di-m-nitrobenzhydrazidazid in Alkohol dem Sonnenlicht ausgesetzt, ging schon im Verlauf einer halben Stunde unter Stickstoffentwicklung, Entfärbung und Bildung von m-Nitrobenzoxonitril in Lösung. Letzteres wurde beim Einengen erhalten (Schmp. 116°) und als solches durch Überführung in m-Nitrobenzoesäure gekennzeichnet.

Das bei der Darstellung des Dihydrizidazids gewonnene alkoholische Filtrat schied zunächst weitere Mengen desselben, dann das Natriumsalz der Säure $C_{14}H_9O_4N_{11}$ ab.

Säure $C_{14}H_9O_4N_{11}$ (XI) oder (XIa)

m'-Nitrophenyl-5-tetrazolamino-1)-5-m-nitrophenyl-1-tetrazol (XI) oder m-Nitrophenyl-1'-(m-Nitrophenyl-5'-iminotetrazolyl-1'-)-5-tetrazoldihydrid-4,5 (XIa)

10 g Di-m-nitrobenzhydrazidazid wurden mit 5 g Natriumazid in siedendem Amylalkohol 4 Stunden verrührt. Das heiße Filtrat schied beim Erkalten einen gelbstichigen Körper ab, der abgesaugt, mit Äther gewaschen und in heißem Wasser gelöst wurde. Der auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure ausfallende Niederschlag stellte, aus Eisessig umkrystallisiert, derbe Kryställchen dar, die bei 204° unter lebhafter Zersetzung schmelzen.

0,0856 g Subst.: 80,4 ccm N (26° , 748 mm).

$C_{14}H_9O_4N_{11}$ Ber. N 88,99 Gef. N 88,57

Schwer in heißem Wasser und Äther, leichter in der Hitze in Alkohol und ziemlich gut in Eisessig löslich.

Mittellung aus dem Chemischen Institut der Universität Breslau

Über β -Phenyl-äthylamine

III. Mitteilung:

Neue Darstellung von Mescalin

Von K. H. Slotta und G. Szyszka

(Eingegangen am 11. Mai 1933)

Mit einer Figur

Als im letzten Jahre an der hiesigen Psychiatrischen Klinik die merkwürdigen Veränderungen näher untersucht wurden, die das Kakteenalkaloid Mescalin am Menschen hervorruft, ergaben sich eine solche Fülle interessanter Fragen für den Kliniker wie für den physiologischen Chemiker, daß es wünschenswert erschien, für die Synthese des Mescalins einen noch bequemeren Weg auszuarbeiten, als ihn der eine von uns früher angab¹⁾ und wie er in der Formelfolge von 1 über 4, 5, 8 zu 14 aufgezeichnet ist. Zwar sind in der Zwischenzeit in der gleichen Richtung Versuche von verschiedenen Seiten unternommen worden, ohne daß einer der vorgeschlagenen Wege ganz befriedigen konnte. So wurden Verfahren patentiert, wonach das Amid (8) aus dem Trimethoxy-benzoyl-essigsäure-äthylester (9) hergestellt²⁾ oder der Syringaalkohol (17) über das Trimethoxy-benzyl-cyanid (20) in Mescalin (14) verwandelt wird.³⁾ Interessant war auch der Vorschlag, den Trimethoxy-benzaldehyd (4) ins Trimethoxy-acetyl-mandelsäurenitril (11) oder ins Dibenzoyl-oxy-mescalin (15) zu verwandeln, aus denen man Mescalin (14) herstellen kann.⁴⁾

¹⁾ K. H. Slotta u. H. Heller, Ber. 63, 3029 (1930);²⁾ K. H. Slotta, dies. Journ. [2] 133, 129 (1932).³⁾ D.R.P. 545858 (1932); Chem. Zentralbl. 1932, I, 2867.⁴⁾ D.R.P. 526172 (1931); Chem. Zentralbl. 1931, II, 1924.⁵⁾ K. Kindler u. W. Peschke, Arch. Pharmaz. u. Ber. dtsh. Pharmazent. Ges. 1932, S. 410.

Wir gingen auf die erste Mescalinsynthese⁶⁾ aus dem leicht herstellbaren 3,4,5-Trimethoxy- ω -nitro-styrol(12) zurück. Früher wurde diese Verbindung mit Natrium-amalgam über eine Zwischenstufe(13) zu Mescalin reduziert, wobei man aber keine gleichmäßigen und befriedigenden Ausbeuten erhält.¹⁾ Auch mit einem besonders hergestellten alkohol-kolloid-löslichen Platinkatalysator läßt sich dieses ω -Nitro-styrol nur in höchstens 25 Prozent Ausbeute zu Mescalin reduzieren.⁶⁾

Wir reduzierten das Nitro-styrol elektrolytisch in einer Lösung von Eisessig, Alkohol und konz. Salzsäure, also ähnlich, wie schon Homopiperonylamin⁷⁾, Furyl-2-äthylamin⁸⁾, Homoveratrylamin⁹⁾, p-Methoxy-phenyl-äthylamin¹⁰⁾ und 2,4,5-Trimethoxy-phenyl-äthylamin¹⁰⁾ gewonnen worden sind.

Die elektrolytische Reduktion der entsprechenden Nitro-styrole läßt sich in allen diesen Fällen mit sehr guten Ausbeuten durchführen, wenn die Bedingungen richtig gewählt sind. Daß man die kostbaren Phenyl-äthylamine noch nicht ausschließlich auf diesem bei weitem einfachsten Wege herstellt, liegt nur daran, daß die Ausbeute in höherem Maße als bei anderen Reaktionen durch die technische Ausführung des Versuches beeinflusst werden. Wenn in einer soeben erschienenen Arbeit¹¹⁾ gesagt wird, daß die Ausbeute bei der elektrolytischen Reduktion des 3,4-Dimethoxy- ω -nitro-styrols zu Homoveratrylamin nicht entfernt die theoretische erreicht hätte, sondern als hauptsächlichstes Nebenprodukt eine bedeutend schwächere, höher siedende Base entstanden wäre, oder wenn die Ausbeuten an p-Methoxy- oder [2,4,5-Trimeth-

¹⁾ E. Späth, Monatsh. Chem. 40, 129 (1919).

²⁾ A. Skita u. F. Keil, Ber. 65, 424 (1932).

³⁾ D.R.P. 254860 u. 254861 (1912); Frdl. 11, 1006; Chem. Zentralbl. 1913, I, 353; Y. Tanaka u. T. Midzuno, Journ. pharmac. Soc. London 49, 47 (1928); Chem. Zentralbl. 1929, I, 2978.

⁴⁾ R. Takamoto, Journ. pharmac. Soc. Japan 48, 22 (1927); Chem. Zentralbl. 1928, I, 2399.

⁵⁾ T. Kondo, Journ. pharmac. Soc. Japan 48, 56 (1927); Chem. Zentralbl. 1928, II, 55.

⁶⁾ M. P. J. M. Jansen, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 50, 291 (1931); Chem. Zentralbl. 1931, I, 2614.

⁷⁾ G. Barger, J. u. L. Eisenbrand u. E. Schlittler, Ber. 66, 451 (1933).

oxy-phenyl]-äthylamin¹⁰⁾ bei früheren Versuchen sehr gering waren, so lag das nur an ganz geringfügig scheinenden experimentellen Einzelheiten bei der elektrolytischen Reduktion. Von entscheidender Wichtigkeit für sie ist die äußerste Reinheit der angewandten ω -Nitro-styrole, richtige Temperatur in der gesamten Apparatur, vor allem im Anodenraum, und genügend kleine Stromdichte bei hoher Stromstärke an der Kathode; bei Mengen bis 30 g Nitro-styrol erübrigt sich mechanisches Rühren, gelegentliches Aufrühren mit einem Glasstabe genügt.

Die Ausbeuten an reinem Mescalinehydrochlorid und auch anderen Trimethoxy- und Triäthoxy-phenyl-äthylaminen, die wir in dieser Weise darstellten, betragen immer ungefähr 80% der theoretischen, auf das ω -Nitro-styrol berechnet. Dazu ist es aber nötig, die Temperatur in der gesamten Apparatur zunächst ungefähr 6 Stunden auf 20° zu halten, und sie dann langsam auf 40° steigen zu lassen. Das erreicht man am besten so, daß man die Anode durch eine Kühlschlange kühlt, deren abfließendes Wasser weiter zur Kühlung des Außengefäßes benutzt wird. Leider lassen sich die Amine aus den Endlösungen nicht einfach mit Alkali freimachen und abdestillieren, sondern man muß sie erst in Äther oder Benzol aufnehmen und aus diesen Lösungen, am besten mit Salzsäuregas, die Hydrochloride fällen, die sich gut umlösen lassen.

Die zur Reduktion verwandten ω -Nitro-styrole⁽¹²⁾ lassen sich nicht durch einfaches Stehenlassen der Aldehyde⁽⁴⁾ mit Nitro-methan und Katalysatoren wie Methylammoniumchlorid⁽¹³⁾ gewinnen, da dabei zu viel Polymerisationsprodukte auftreten. Die schon für die Herstellung des 3,4,5-Trimethoxy- ω -nitro-styrols angegebene Vorschrift¹⁰⁾ mußte also für dieses und auch die anderen Styrole beibehalten werden; es empfahl sich nur, bei der Darstellung größerer Mengen besser zu kühlen und stärker zu rühren.

Dagegen konnten Verbesserungen bei der Herstellung der Aldehyde aufgefunden werden. Vor allem läßt sich der auch für andere Arbeiten¹³⁾ mitunter sehr wertvolle 3,4,5-Trimethoxy-benzaldehyd⁽⁴⁾ noch besser gewinnen. Die Methylierung

¹⁰⁾ E. Knoevenagel u. L. Walter, Ber. 37, 4502 (1904).

¹³⁾ Z. B. K. Brass u. H. Kranz, Ann. Chem. 499, 175 (1932).

und auch die Äthylierung der Gallussäure und des Pyrogallols läßt sich eleganter und besser als bisher bekannt¹⁴⁾ in einer Rührapparatur¹⁵⁾ unter Stickstoffatmosphäre durchführen. Die zur Reduktion nach Rosenmund benutzten Trialkoxy-benzoesäure-chloride (3) werden im Gegensatz zu allen früheren Angaben¹⁾ besser nicht mit Phosphorpentachlorid hergestellt; man kann die Chlorierung mit frisch über Leinöl destilliertem Thionylchlorid durchführen, wobei man Säurechloride erhält, die nach einmaligem Destillieren bei Unterdruck rein genug zur katalytischen Reduktion sind. Alle Schwierigkeiten, die bei der Destillation der mit Phosphorpentachlorid hergestellten Chloride früher auftraten, werden so leicht umgangen.

Nach den im folgenden gegebenen Vorschriften sind im Laufe der Zeit große Mengen Mescaline und seine Isomeren und Homologen gewonnen worden. Die Angaben über die Durchführung der elektrolytischen Reduktion der ω -Nitro-styrole zu Phenyl-äthylaminen sind so genau wie möglich gegeben; denn nach unseren weiteren Erfahrungen, über die noch zu berichten sein wird, handelt es sich hierbei um ein allgemein anwendbares und das bei weitem beste Verfahren zur Herstellung der kostbaren substituierten Phenyl-äthylamine.

Beschreibung der Versuche

I. β -[3,4,5-Trimethoxy-phenyl]-äthylamin (Mescaline) (14)

1. 3,4,5-Trimethoxy-benzoesäure (2)

In einem Dreihalbschliffkolben mit Thermometer, Gas-einleitungsrohr, Tropftrichter, Kühler und Rührer¹⁵⁾ wurde in Stickstoffatmosphäre eine Aufschwemmung von 200 g Gallussäure in 200 ccm Wasser mit einer noch warmen Lösung von 300 g technischem Natriumhydroxyd in 600 ccm Wasser versetzt. Dann wurde innerhalb einer Stunde in die ungefähr 40° warme Lösung bei intensivem Rühren 600 g frisch destilliertes Dimethylsulfat unter weiterem Durchleiten von Stickstoff eingetropft. Nach Zugabe einer kalten, möglichst konz. Lösung von 50 g techn. Natriumhydroxyd wurde die Lö-

¹⁴⁾ F. Mauthner, *Organic Syntheses*, Sammelband 1, 522 (1932); *Chem. Zentrabl.* 1932, II, 3869.

¹⁵⁾ J. Friedrichs, *Chemfa* 4, 367 (1931).

sung 8 Stunden unter Rückfluß gekocht, auf Zimmertemperatur abgekühlt und auf eine Kältemischung aus 800 ccm konz. Salzsäure und Eis gegossen. Die schneeweiß ausfallende Trimethyl-gallussäure wurde abgesogen, mit Wasser ausgewaschen und sofort aus 1000 ccm 40 prozent. Alkohol umgelöst. Lange Nadeln. Schmp. 169°. Ausbeute 208 g (92% d. Th.).

2. 3,4,5-Trimethoxy-benzoylchlorid (3)

500 g Trimethoxy-benzoesäure wurden mit 285 ccm frisch über Leinöl destilliertem Thionylchlorid 2 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt und das noch warme, bräunliche Rohprodukt aus einem Claisenkolben mit ausgezogenen Ansätzen (Gummistopfen werden stark angegriffen) bei Unterdruck destilliert. Bei 18 mm Druck und 185° gingen 510 g (= 93% d. Th.) Trimethoxy-benzoylchlorid über. Schmelzpunkt 77°.

3. 3,4,5-Trimethoxy-benzaldehyd (4)

Eine Lösung von 200 g 3,4,5-Trimethoxy-benzoylchlorid in 1000 ccm über Natrium getrocknetem, frisch destilliertem Xylol wurde mit 60 g 5prozent. Palladium-Bariumsulfat-Katalysator versetzt und im Ölbad auf 150° erhitzt, während in die siedende Lösung ein kräftiger, mit Kaliumpermanganat und konz. Schwefelsäure gewaschener Wasserstoffstrom eingeleitet wurde. Als die Salzsäureentwicklung nach 60—80 Stunden aufgehört hatte, wurde die Lösung vom Katalysator abgesogen und der Aldehyd in der üblichen Weise über die Bisulfitverbindung gereinigt. Ausbeute 120 g (= 70,6% d. Th.) schneeweißer Aldehyd vom Schmp. 74°.

4. 3,4,5-Trimethoxy- ω -nitro-styrol (12)

Eine Lösung von 100 g Trimethoxy-benzaldehyd in 200 ccm Alkohol wurde mit 40 ccm Nitro-methan¹⁰⁾ versetzt und unter mechanischem Rühren auf 0° abgekühlt. Unter weiterem intensiven Rühren wurde eine auch auf 0° abgekühlte

¹⁰⁾ F. C. u. M. G. Whitmore, Organic Syntheses, Sammelband 1, 393 (1932); Chem. Zentralbl. 1932, II, 3542.

Lösung von 45 g reinem Kaliumhydroxyd in 45 ccm Wasser und 90 ccm Methanol in die mit Eis gekühlte Aldehyd-Nitromethan-Lösung so eingetropft, daß in jeder Sekunde etwa ein Tropfen fiel. Nachdem das Reaktionsgemisch noch 15 Min. im Eis gestanden hatte, wurde es mit derselben Tropfgeschwindigkeit in eine Kältemischung aus 500 ccm konz. Salzsäure und Eis eingetropft, die weiter dauernd gerührt wurde; von Zeit zu Zeit wurde Eis zugegeben, so daß die Temperatur nie über -10° stieg. Das als hellgelber, voluminöser Brei ausgefallene Nitro-styrol wurde scharf abgesogen, mit Wasser gründlich gewaschen und 2 mal aus 700 ccm Alkohol umgelöst. Ausbeute 96 g (= 78,7% d. Th.). Starke, gelbe Platten vom Schmp. 120 bei 121° b).

5. β -[3,4,5-Trimethoxy-phenyl]-äthylamin (Mescaline)(14)

a) Apparatur zur elektrolytischen Reduktion

In einem Filterstutzen von 500 ccm Inhalt (F) stand als Anodenraum eine poröse Zelle (Z) aus Haldenwanger Porzellan von den Ausmaßen 75×160 mm, deren 70 mm breiter, glasierter Rand ein Heraufsaugen und Verschmieren der zu reduzierenden

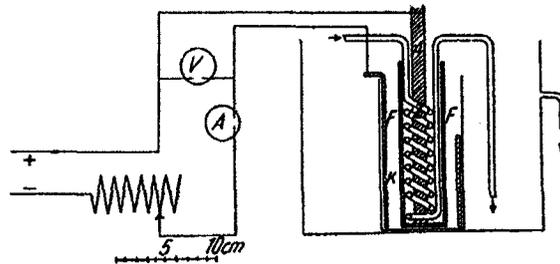


Fig. 1

Lösung verhinderte. Der Anodenraum wurde mit einer Lösung von 25 ccm konz. Schwefelsäure in 175 ccm Wasser beschickt. Als Anode (A) diente ein Blei- oder Kohlestab, der von einer gläsernen, eng gewundenen Kühlschlange umgeben war. Das durch sie geflossene Wasser wurde weiter zum Kühlen des gesamten Filterstutzens in das Außengefäß geleitet. Durch entsprechende Regelung des Kühlwasserstromes ließ sich die gesamte Reduktionslösung in den ersten 6 Stunden auf 20°

halten; in den letzten Stunden wurde die Temperatur langsam auf 40° gesteigert, um einen fast quantitativen Verlauf der Reduktion zu gewährleisten. Im Außenraum stand als Kathode (K) ein Bleiblech (220/90/2 mm), das vor jedem Versuche elektrolytisch in verdünnter Schwefelsäure mit Bleisuperoxyd beschlagen wurde.

b) Reduktion

Eine Lösung von 30 g 3,4,5-Trimethoxy- ω -nitro-styrol in 100 ccm Eisessig und 100 ccm Alkohol wurde mit 50 ccm konz. Salzsäure versetzt und in den Kathodenraum gegeben; der Anodenraum wurde bis zum äußeren Niveau der Kathodenflüssigkeit mit der verdünnten Schwefelsäure angefüllt. Nun wurde 12 Stunden lang ein Strom von 5—6 Amp. durch die Apparatur geleitet, so daß an der Kathode die Stromdichte ungefähr 3 Amp. betrug.

Nach beendeter Reduktion wurde der Inhalt des Kathodenraumes filtriert, bei Unterdruck zur Trockne gedampft und der Rückstand in 300 ccm Wasser aufgenommen. Etwa nicht umgesetztes Styrol wurde durch 2maliges Ausschütteln mit Essigester beseitigt und der dabei in Lösung gegangene Ester durch einmaliges Ausäthern wieder entfernt. Die so erhaltene Lösung des salzsauren Mescalins wurde im Scheidetrichter mit Äther überschichtet und das Amin mit einer kalten konz. Lösung von 100 g techn. Natriumhydroxyd freigemacht. Die nach 4maligem Ausäthern erhaltene ätherische Lösung wurde mit Kaliumcarbonat getrocknet und das Amin mit trockenem Salzsäuregas gefällt. Nach 2maligem Umlösen aus absolutem, trockenem, unvergälltem Alkohol wurde vollkommen reines Mescalinhydrochlorid als weiße Blättchen vom Schmp. 184° in einer Ausbeute von 24 g (= 77,3% d. Th.) erhalten.

II. β -[2,3,4-Trimethoxy-phenyl]-äthylamin

1. 1,2,3-Trimethoxy-benzol

wurde in besserer Ausbeute als früher angegeben^{1a)} erhalten, als in einer Rührapparatur^{1b)} in Stickstoffatmosphäre zu einer Mischung von 100 g Pyrogallol in 400 ccm Wasser und 350 g frisch destilliertem Dimethylsulfat innerhalb von 7 Stunden eine kalte Lösung von 120 g techn. Natriumhydroxyd in

500 ccm Wasser getropft wurde. Das Trimethyl-pyrogallol, das sich als helle körnige Masse abschied, wurde abgesogen, mit Wasser ausgewaschen und im Vakuumexsiccator getrocknet. Sdp.₁₃ 140°. Ausbeute 106 g (= 78% d. Th.).

2. 2,3,4-Trimethoxy-benzaldehyd

wurden wie früher angegeben^{1a)} hergestellt. Aus 165 g reinem 1,2,3-Trimethoxy-benzol und 75 g wasserfreier Blausäure wurden 113 g (= 58,7% d. Th.) 2,3,4-Trimethoxy-benzaldehyd vom Sdp.₁₁ 160° erhalten.

3. 2,3,4-Trimethoxy- ω -nitro-styrol

wurde daraus wie unter I, 4 beschrieben, hergestellt. Nach Umlösen aus 500 ccm Alkohol betrug die Ausbeute 101 g (= 73,3% d. Th.). Lange, orangerote Blättchen, Schmp. 79°.

$C_{11}H_{13}O_6N$ Ber. N 5,86 Gef. N 5,67

4. β -[2,3,4-Trimethoxy-phenyl]-äthylamin

Eine Lösung von 10 g 2,3,4-Trimethoxy- ω -nitro-styrol in 100 ccm Alkohol und 100 ccm Eisessig wurde mit 50 ccm konz. reiner Salzsäure versetzt und wie unter I, 5 beschrieben 5 Stunden elektrolysiert. Das Hydrochlorid wurde aus 25 ccm trockenem Alkohol und 250 ccm Essigester umgelöst. Feine Blättchen. Ausbeute 9 g (= 87,2% d. Th.). Schmp. 167°.

$C_{11}H_{15}O_3NCl$ Ber. N 5,66 Gef. N 5,77

Pikrat: Schmp. 137°, kleine rechteckige Platten aus Alkohol.

$C_{17}H_{20}O_{10}N_4$ Ber. N 12,73 Gef. N 12,81

Die Base geht bei 170°/12 mm als wasserhelles Öl über.

III. β -[3,4,5-Triäthoxy-phenyl]-äthylamin

1. 3,4,5-Triäthoxy-benzoesäure

Wie unter I, 1 beschrieben, wurden 200 g Gallussäure in der Rührapparatur^{1b)} mit 600 g frisch destilliertem Diäthylsulfat und 300 g techn. Natriumhydroxyd in 600 ccm Wasser alkyliert. Zur Verseifung des gebildeten Esters wurde das Reaktionsgemisch 6 Stunden mit einer konz. Lösung von 110 g

techn. Natriumhydroxyd unter Rückfluß gekocht. Die mit Säure ausgefällte Triäthyl-gallussäure wurde mehrmals unter Aufkochen mit Tierkohle aus 1200 ccm Alkohol und 2100 ccm Wasser umgelöst. Sie krystallisierte dann in langen, weißen Nadeln vom Schmp. 112^{017} . Ausbeute 160 g (= 59,2% d. Th.).

2. 3,4,5-Triäthoxy-benzoylchlorid

45 g reine Triäthoxy-benzoesäure wurden mit 18 ccm Thionylchlorid (frisch über Leinöl destilliert) auf dem Wasserbade umgesetzt. Das bei 180° unter 12 mm Druck übergehende Säurechlorid erstarrte bald zu einer leicht gelb gefärbten Krystallmasse. Ausbeute 45 g (= 98,2% d. Th.).

3. 3,4,5-Triäthoxy-benzaldehyd

42 g Triäthoxy-benzoylchlorid wurden in 200 ccm über Natrium destilliertem Xylol gelöst und innerhalb von 24 Stunden, wie bei I, 3 beschrieben, zum Aldehyd reduziert. Die Xylol-lösung wurde mit Bisulfit ausgeschüttelt und die angesäuerte Bisulfitlösung, da keine feste Bisulfitverbindung erhalten werden konnte, mit Äther ausgeschüttelt. Das nach dem Wegdampfen des Äthers zurückbleibende gelbe Öl wurde mit 16 ccm Nitromethan zum 3,4,5-Triäthoxy- ω -nitro-styrol kondensiert. Der 3,4,5-Triäthoxy-benzaldehyd schmilzt aus wäßrigem Alkohol umgelöst bei 68° .

$C_{18}H_{18}O_4$	Ber. C 61,84	H 7,56
	Gef. „ 61,39	„ 7,60

4. Das 3,4,5-Triäthoxy- ω -nitro-styrol

wurde aus Alkohol umgelöst. Gelbgrüne, feine Nadelchen, Schmp. 102° . Ausbeute 24 g (= 55,4% d. Th., auf Triäthoxy-benzoylchlorid berechnet).

$C_{14}H_{16}O_5N$	Ber. N 5,0	Gef. N 5,16
--------------------	------------	-------------

5. β -[3,4,5-Triäthoxy-phenyl]-äthylamin

10 g 3,4,5-Triäthoxy- ω -nitro-styrol wurden, wie unter I, 5 beschrieben, elektrolytisch reduziert. Ausbeute 8 g Hydro-

¹⁷⁾ W. Will u. K. Albrecht, Ber. 17, 2099 (1884).

chlorid (= 77,7% d.Th.). Aus einem Gemisch von 40 ccm absolutem, trockenem Alkohol und 250 ccm Essigester umgelöst große, silberig glänzende Blättchen vom Schmp. 175°.

$C_{11}H_{14}O_2NCl$ Ber. N 4,83 Gef. N 4,92

Siedepunkt der als wasserhelles Öl übergelenden Base 181°/10 mm.

Pikrat, aus Alkohol umgelöst: feine, gelbe Nadelchen vom Schmp. 155°.

$C_{10}H_{10}O_4N_4$ Ber. N 11,6 Gef. N 11,65

IV. β -[2,3,4-Triäthoxy-phenyl]-äthylamin

1. 1,2,3-Triäthoxy-benzol

Wie unter II,1 angegeben, wurden in derselben Rührapparatur 100 g Pyrogallol mit 400 g frisch destilliertem Diäthylsulfat und 120 g techn. Natriumhydroxyd unter Stickstoff alkyliert. Zur Verseifung des überschüssigen Diäthylsulfats wurde die Lösung mit 100 g techn. Natriumhydroxyd in 300 ccm Wasser nach vorsichtigem Anheizen 5 Stunden gekocht und dann das Triäthoxy-benzol mit Wasserdampf übergetrieben. Zu einer hellgelben Masse erstarrendes Öl. Siedepunkt, 130°. Ausbeute 102 g (= 61,2% d.Th.).

2. 2,3,4-Triäthoxy-benzaldehyd

wurde nach Gattermann wie unter II,2 beschrieben dargestellt. Schmelzpunkt des Aldehyds 70°. ¹⁹⁾ Sdp.₁₁ 175°.

3. 2,3,4-Triäthoxy- ω -nitro-styrol

10 g Triäthoxy-benzaldehyd wurden mit 5 ccm Nitromethan kondensiert.⁹⁾ Das mit einem Gemisch von Eis und Salzsäure ausgefällte Styrol wurde aus wenig Alkohol umgelöst: gelbe, verfilzte Nadelchen vom Schmp. 102°. Ausbeute 8 g (= 76,2% d.Th.).

$C_{14}H_{18}O_6N$ Ber. N 5,0 Gef. N 5,16

¹⁹⁾ W. Will u. O. Jung, Ber. 17, 1088 (1884).

4. β -[2,3,4-Triäthoxy-phenyl]-äthylamin

6 g 2,3,4-Triäthoxy- ω -nitro-styrol wurden, wie vorher beschrieben, in 5 Stunden zum Amin reduziert und auch in derselben Art und Weise aufgearbeitet. Ausbeute an Hydrochlorid 4,5 g (= 72,8% d. Th.). Schmelzpunkt nach Umlösen aus 15 ccm trockenem absolutem Alkohol und 150 ccm Essigester 185°, silberig glänzende Blättchen.

$C_{14}H_{20}O_3NCl$ Ber. N 4,83 Gef. N 5,11

Das Pikrat krystallisierte aus Alkohol in kleinen, derben Nadelchen vom Schmp. 142°.

$C_{20}H_{28}O_{10}N_4$ Ber. N 11,6 Gef. N 11,62

Die Base siedete bei 165°/11 mm und ging als wasserhelles Öl über.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft danken wir ergebenst für die Unterstützung mit Apparaten und Ausgangsmaterialien, durch die die Arbeit erheblich gefördert wurde.

Mitteilung aus der Chem. Abteilung des Deutschen Hygienischen Institutes, Prag

Zur Kenntnis des Carvacrols, I

p-Aceto-carvacrol

Von Hanns John

(Eingegangen am 31. März 1933)

Aus später und anderorts darzulegenden Gründen war die Gewinnung von bisher unbekanntem Derivaten des Carvacrols und dessen Carbonylverbindungen erforderlich.

Zunächst sei über einige Substitutionsprodukte des schon von K. W. Rosenmund und W. Schnurr¹⁾ und K. W. Rosenmund und Chienchi Wha²⁾ erhaltenen p-Aceto-carvacrols berichtet und betreffs der Darstellung dieser Substanzen Nachfolgendes mitgeteilt:

Die oben genannten Autoren erlangten das als Ausgangsstoff benötigte Keton sowohl nach dem Verfahren von R. Behn³⁾ als auch durch Umlagerung⁴⁾ des Carvacrylacetates mittels Aluminiumchlorid und bekamen in beiden Fällen quantitative Ausbeute. — Wurde unter den vorläufig und bisher angewandten, im experimentellen Teil angegebenen Bedingungen für die Bereitung von p-Aceto-carvacrol die Friedel-Crafts'sche⁵⁾ Reaktion herangezogen, konnte gezeigt werden, daß die Menge des bei 121° schmelzenden Produktes nicht mehr als 40% der zu erwartenden betrug, und daß bei der Behandlung von Carvacrylacetat mit Aluminiumchlorid nach der Vorschrift von

¹⁾ Ann. Chem. 460, 80 (1928).

²⁾ Arch. Pharmaz. u. Ber. Dtsch. pharmaz. Ges. 266, 407 (1928).

³⁾ D.R.P. 95 901; Frdl. 5, 143 (1897); Chem. Zentralbl. 1898, I, 1223.

⁴⁾ Vgl. hierzu K. Fries u. G. Finck, Ber. 41, 4272 (1908); K. Fries u. W. Pfaffendorf, Ber. 43, 214 (1910); K. Fries u. R. Freilstadt, Ber. 54, 717 (1921).

⁵⁾ R. Behn, a. a. O.

K. W. Rosenmund im Mittel 23% gewonnen wurden. — Hierbei wurde beobachtet, daß der Schmelzpunkt aller nach der ersterwähnten Methode erhaltenen Substanzen vor der Umkrystallisation nicht über 94° lag, diese nach Umkrystallisation aus Xylol oder Methylalkohol bei 98—99° oder 99—100° sinterten, dann bei 121° schmolzen und daß das durch Umlagerung erlangte Keton vor Umkrystallisation durchschnittlich einen Schmelzpunkt von 112° hatte, nach Umkrystallisation aus Xylol bei 121°, durch nachfolgende Umkrystallisation aus 70prozent. Methylalkohol bei 127° schmolz, welche Konstante bei nochmaliger Umkrystallisation aus Xylol sich nicht mehr änderte, und daß eine Misch-Schmelzpunktsbestimmung mit der nach R. Behn und der nach K. W. Rosenmund dargestellten Verbindung Sintern bei 122° und Schmelzen bei 126° erkennen ließ. — Da weder das eine noch das andere Verfahren hinsichtlich der Höhe der Ausbeute zufrieden stellte, wurde von der Annahme G. Perriers¹⁾ und der Bestätigung von J. Boeseken²⁾ Gebrauch gemacht, bei diesen Versuchen im Mittel 85% eines vor Umkrystallisation bei 122°, nach einmaliger Umkrystallisation aus Xylol bei 127° schmelzenden Produktes erlangt und daher diese Arbeitsweise für die Bereitung des p-Aceto-carvacrols benutzt.

Das Studium der Einwirkung von Halogen auf das in Frage stehende Keton und dessen Derivate ist Gegenstand einer Untersuchung, deren Ergebnis später veröffentlicht werden wird.

Nitrierung des p-Aceto-carvacrols mit 1 Teil Salpetersäure in Eisessig lieferte 70% einer mono-Nitroverbindung vom Schmp. 157°, in der die Stellung der Nitrogruppe auch deshalb als in ortho zum Hydroxyl bezeichnet werden darf, da Reduktion dieser Substanz zu dem nachfolgend erwähnten Amin führte, das bei der Kondensation mit Acetophenon nach P. Friedländer³⁾ bzw. O. Fischer⁴⁾ kein Chinolinderivat

¹⁾ Compt. rend. 116, 1298 (1893); Ber. 26, Ref. 588 (1893); 33, 815 (1900).

²⁾ Rec. Trav. chim. Pays-Bas 19, 19 (1900); 20, 102 (1901); Chem. Zentralbl. 1900, I, 756; 1901, I, 1263.

³⁾ Ber. 15, 2574 (1882); 16, 1833 (1883); 25, 175 (1892).

⁴⁾ Ber. 19, 1036 (1886).

ergab. — Von den bis jetzt hergestellten Äthern des nitrierten p-Aceto-carvacrols besitzt der Methyläther einen an frische Birnen erinnernden Geruch. — Behandlung des Nitro-p-aceto-carvacrols mit Salpetersäure zeitigte das 3,6-Dinitro-5-acetyl-2-oxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol. — Durch Zinn und Salzsäure wurden aus dem nitrierten Keton 46%, mit Natriumhydro-sulfit in Natronlauge 95% des Amino-p-aceto-carvacrols erhalten, das bei 100° schmilzt. — Aus dem Äthyläther der eben erwähnten Base konnte nach dem D.R.P. 97012¹⁾ das 3-Oxy-5-acetyl-2-äthoxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol vorläufig in einer Ausbeute von 37% gewonnen werden, welche Substanz gleichfalls ein Ausgangsmaterial bildet.

Beschreibung der Versuche

(Durchgeführt von Paul Beetz)

Darstellung von 5-Acetyl-2-oxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol nach R. Behn²⁾

10 g Carvacrol (E. Merck) vom Sdp. 237°, gelöst in 50 ccm sorgfältig getrocknetem, zweimal destilliertem Nitrobenzol (E. Merck), wurden in einem 300 ccm-Kjeldahlkolben mit 7 g eben destilliertem Acetylchlorid (E. Merck, pro analysi) versetzt, hierauf unter Kühlung mit fließendem Wasser und Umschwenken innerhalb einer 1/2 Stde. 30 g feinst gepulvertes Aluminiumchlorid (E. Merck, wasserfrei, pro synthesisi) in 12–15 Portionen zugefügt und dann der Kolben — weiter mit einem Chlorcalciumrohr verschlossen — 24 Stunden unter öfterem Umschütteln bei Zimmertemperatur stengelassen. Nach dieser Zeit wird auf 1/2 kg aus destilliertem Wasser hergestelltes Eis gegossen, 40 ccm Salzsäure (D. 1,19) zugegeben, 1/2 Stunde auf dem Wasserbade erwärmt, abgekühlt, mit etwa 150 ccm Äther ausgeschüttelt, die ätherische Phase dreimal mit je 50 ccm 2n/1-Natronlauge — bis zur Farblosigkeit derselben — extrahiert, die vereinigten alkalischen Auszüge nach Zusatz von ein wenig Tierkohle aufgekocht, filtriert, das Filtrat mit konz. Salzsäure bis zur eben beginnenden Trübung versetzt und hierauf 2 Stunden unter Kühlung mit fließendem Wasser stengelassen. Nun wird die braune, voluminöse Fällung, deren Menge nach Trocknen bei Zimmertemperatur im Mittel 0,1–0,3 g beträgt und die nur geringe

¹⁾ Kalle u. Comp., Frdl. 5, 151 (1898); Chem. Zentralbl. 1898 II, 521.

²⁾ D.R.P. 95901 (1901); Chem. Zentralbl. 1898, I, 1223; K. W. Rosenmund u. Chienchi Wha, Arch. Pharmaz. u. Ber. Dtsch. pharmaz. Ges. 266, 407 (1928).

Mengen der angestrebten Substanz enthält, abfiltriert, das Filtrat in der Kälte mit 2n/1-Salzsäure angesäuert, 12 Stunden im Kühlschrank aufbewahrt, der schwach braun gefärbte, aus langen Nadeln bestehende Niederschlag chlorfrei und neutral gewaschen und 24 Stunden im Vakuum über Schwefelsäure und festem Kali getrocknet. Die Menge des kroidigen, bei 98—94° schmelzenden Produktes beträgt 9,5 g. Umkrystallisation aus 20 ccm Xylol ergibt 8,1 g breiter Nadeln vom Schmelzpunkt 99°. Nachfolgende Umkrystallisation aus 65 ccm Benzin liefert ein bei 98—99° sinterndes, bei 108° schmelzendes Produkt. Nochmalige Umkrystallisation aus 14 ccm Xylol zeitigt 6 g farbloser, dünner Nadeln, die bei 98—99° sintern und bei 115—116° schmelzen. Umkrystallisation dieser aus 20 ccm Methylalkohol ergibt 5 g Krystalle, deren Schmelzpunkt nach Sintern bei 99—100° bei 121° liegt. Nachfolgende Umkrystallisation aus 11 ccm Xylol erhöht nicht den Schmelzpunkt. K. W. Rosenmund und Chienchi Wha¹⁾ geben 120° an.

Darstellung von 5-Acetyl-2-oxy-1-methyl-4-isopropylbenzol nach K. W. Rosenmund und W. Schnurr²⁾

10 g nach E. Paternó³⁾ gewonnenes 2-Acetoxy-1-methyl-4-isopropylbenzol vom Sdp. 245° (korr.) werden in einem 300 ccm Kjeldahlkolben in 45 ccm sorgfältig getrocknetem, zweimal destilliertem Nitrobenzol (E. Merck) gelöst, 9 g feinst gepulvertes Aluminiumchlorid (E. Merck, wasserfrei, pro synthesi) unter Umschwenken innerhalb einer 1/2 Stunde in 8—10 Portionen zugesetzt und diese Mischung 24 Stunden unter Chlorcalciumverschluss und öfterem Umschütteln bei Zimmertemperatur stehengelassen. Dann wird auf 1/2 kg aus destilliertem Wasser hergestelltes Eis gegossen, 20 ccm Salzsäure (D. 1,19) zugegeben, 1/2 Stunde auf dem Wasserbade erwärmt, abgekühlt und nun der Versuch in der vorstehend beschriebenen Weise aufgearbeitet. Ergebnis: 3 g eines bei 112° schmelzenden Produktes. Umkrystallisation aus 5 ccm Xylol liefert 2,4 g schwach brauner Nadeln vom Schmp. 121°. Nachfolgende Umkrystallisation aus 50 ccm 70-prozent. Methylalkohol ergibt 2 g farbloser Nadeln, die bei 127° schmelzen. Umkrystallisation derselben aus 4 ccm Xylol erhöht nicht den Schmelzpunkt. — Eine Misch-Schmelzpunktsbestimmung mit der nach R. Behn bereiteten, bei 121° schmelzenden Substanz läßt Sintern bei 122° und Schmelzen bei 126° beobachten.

0,1382 g Subst.: 0,3810 g CO₂, 0,1051 g H₂O.

C ₁₃ H ₁₆ O ₂	Ber. C 74,95	H 8,89
	Gef. „ 75,19	„ 8,51

¹⁾ A. a. O.

²⁾ Ann. chem. 460, 80 (1928).

³⁾ Gazz. chim. ital. 5, 19 (1875); Ber. 8, 71 (1875).

Darstellung von 5-Acetyl-2-oxy-1-methyl-4-isopropylbenzol unter Benutzung der Methode von G. Perrier¹⁾

10 g Carvacrol (E. Merck) (Sdp. 237°), gelöst in 35 ccm sorgfältig getrocknetem, zweimal destilliertem Nitrobenzol (E. Merck) werden in einem 300 ccm-Kjeldahlkolben mit einer frisch hergestellten, unter Feuchtigkeitsabschluß 5 Minuten auf dem Wasserbade gelinde erwärmten Mischung von 9,8 g feinst gepulvertem Aluminiumchlorid (E. Merck, wasserfrei, pro synthesisi) und 5,8 g eben destilliertem Acetylchlorid (E. Merck, pro analysisi) in 6—8 Portionen innerhalb von 15 Minuten versetzt, die so erlangte Flüssigkeit unter öfterem Umschwenken 24 Stunden bei Zimmertemperatur unter Chlorcalciumverschluß stehengelassen und der Versuch dann wie oben aufgearbeitet. Ergebnis: 4,5 g eines bei 122° schmelzenden Produktes. Umkrystallisation aus 6 ccm Xylol liefert 4 g farbloser Nadeln vom Schmp. 127°. Eine Misch-Schmelzpunktsbestimmung mit dem nach K. W. Rosenmund und W. Schnurr erhaltenen 5-Acetyl-2-oxy-1-methyl-4-isopropylbenzol (Schmp. 127°) läßt keine Depression beobachten.

Die über dieses Keton bisher gemachten Angaben²⁾ seien nachfolgend ergänzt: Die Verbindung löst sich leicht in n-Propyl-, i-Propyl-, i-Butyl-, Amylalkohol, Chloroform, Toluol, Xylol, heißem Chlorbenzol und Pseudo-cumol. — Aus Amylalkohol kommen lange, schmale, meist büschelförmig vereinigte Prismen, aus Chloroform lange Prismen von sechseckigem Querschnitt, aus Tetrachloräthan lange, derbe Prismen, aus Pseudo-cumol breite, kurze Prismen. — Die Substanz ist mit Wasserdampf flüchtig (1 g derselben benötigte etwa 3,5 Liter Wasser) und unzersetzt destillierbar. Der Siedepunkt liegt bei 308—309°. — Bei Zusatz der Lösungen der Salze von Li, Be, Mg, Al, Ca, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Sr, Ru, Rh, Ag, Cd, Sn, Ba, Ce, Au, Hg und Pb zu einer 1 prozent. Lösung des Na-Salzes des in Frage stehenden Produktes bilden sich weiße, krystallinische Fällungen. — Das Na-Salz erscheint in langen, weißen, seidenglänzenden Nadeln, die sich bei 20° in etwa 8 Teilen

¹⁾ Ber. 26, Ref., 588 (1898); Ber. 33, 815 (1900).

²⁾ Vgl. hierzu K. W. Rosenmund u. Mitarbeiter, a. a. O.

Wasser lösen. — Zusatz von 2 n/1-Eisenchlorid zur wäßrigen oder alkoholischen Lösung dieses Ketons läßt nicht den Eintritt einer bemerkenswerten Färbung beobachten.

5-Acetyl-2-acetoxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol

1,5 g p-Aceto-carvacrol (Schmp. 127°) und 7,5 g Acetylchlorid werden 8 Stunden unter Rückflußkühlung erhitzt und dann der Versuch in bekannter Weise aufgearbeitet. Menge des Rohproduktes: 1,6 g. Schmp. 63°. Umkrystallisation aus 23 ccm Benzin ergibt 1,4 g farbloser, würfelförmiger Krystalle, die bei 66° schmelzen. Nachfolgende Umkrystallisation aus 11 ccm 70prozent. Methylalkohol erhöht nicht den Schmelzpunkt.

0,1419 g Subst.: 0,8727 g CO₂, 0,0994 g H₂O.

C ₁₄ H ₁₈ O ₂	Ber. C 71,75	H 7,75
	Gef. „ 71,63	„ 7,84

Das Acetyl-derivat löst sich leicht in Äther, Methyl-, Äthyl-, Propylalkohol, Aceton, Chloroform, Benzol und heißem Benzin, fast nicht in Wasser.

3-Nitro-5-acetyl-2-oxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol

4 g feinst gepulvertes p-Aceto-carvacrol (Schmp. 127°) werden in 4 g Eisessig aufgeschlämmt, diese Suspension auf -5° abgekühlt, unter lebhaftem Rühren innerhalb einer 1/2 Stunde eine Mischung von 2,2 g Salpetersäure (D. 1,4) und 4,4 g Eisessig tropfenweise zugesetzt, 2 Stunden in der Kältemischung, weitere 2 Stunden in kaltem Wasser stehen gelassen, in 120 ccm Eiswasser gegossen, 12 Stunden im Kühlschrank aufbewahrt, der Niederschlag salpetersäurefrei gewaschen und 12 Stunden im Vakuum getrocknet. Menge: 4,85 g. Schmelzpunkt nach Sintern bei 90° bei 136—137°. Umkrystallisation aus 25 ccm 70prozent. Alkohol liefert 2,5 g schwach gelber Nadeln, die bei 157° schmelzen. Aus der Mutterlauge werden 1,3 g Substanz vom Schmp. 143° gewonnen, die nach Umkrystallisation aus 10 ccm Benzol bei 157° schmilzt. — Umkrystallisation der so erlangten 3,4 g aus 25 ccm Xylol läßt keine Erhöhung des Schmelzpunkts beobachten.

0,1288 g Subst.: 7,1 ccm N (18°, 742 mm).

$C_{11}H_{16}O_2N$ Ber. N 5,91 Gef. N 6,18

Die Verbindung löst sich leicht in Äther, Methyl-, Äthylalkohol und Chloroform, in heißem Benzol, Toluol und Xylol, schwer in Petroläther und Benzin. — Bei vorsichtigem Erhitzen sublimiert die Verbindung unzersetzt. — Eisenchlorid erzeugt keine Färbung.

3-Nitro-5-acetyl-2-acetoxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol

1 g des Nitroproduktes (Schmp. 157°) wird mit 5 g Acetylchlorid 6 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt und dann der Versuch, wie beim 5-Acetyl-2-acetoxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol mitgeteilt, aufgearbeitet. Die Menge der zwölf Stunden im Vakuum über Schwefelsäure getrockneten Substanz beträgt 0,9 g. Schmp. 88°. Zweimalige Umkrystallisation aus 8 ccm und 6 ccm Benzin ergibt farblose, oft verwachsene Oktaeder, die bei 95° schmelzen. — Umkrystallisation aus 70prozent. Alkohol farblose Blättchen vom Schmp. 75°.

0,1046 g Subst.: 4,7 ccm N (18°, 746 mm).

$C_{14}H_{17}O_5N$ Ber. N 5,01 Gef. N 5,07

Das Acetyl-derivat löst sich leicht in Äther, Methyl- und Äthylalkohol, Chloroform und Benzol, heißem Benzin, fast nicht in Wasser.

3-Nitro-5-acetyl-2-methoxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol

1,9 g des Nitroproduktes (Schmp. 157°) werden in 8 ccm 6prozent. absolut-alkoholischer Kalilauge gelöst, 1,14 g Methyljodid zugesetzt, diese Lösung 10 Stunden auf dem Wasserbade unter Rückflußkühlung erwärmt, dann in 120 ccm Eiswasser gegossen, 1,5 g Kaliumhydroxyd zugefügt, 20 Stunden im Kühlschrank aufbewahrt und der Niederschlag mit n/1-Kalilauge bis zur Farblosigkeit des Filtrates, hierauf halogenfrei gewaschen und 12 Stunden im Vakuum getrocknet. Menge: 1,6 g. Schmp. 64°. Umlösen aus 15 ccm Äther erhöht nicht den Schmelzpunkt. Umkrystallisation aus 7 ccm 70prozent. Alkohol liefert 1,35 g farbloser Plättchen, die bei 66° schmelzen.

0,2007 g Subst.: 9,8 ccm N (20°, 748 mm).

 $C_{13}H_{17}O_4N$ Ber. N 5,58 Gef. N 5,47

Der Methyläther löst sich leicht in Äther, Methyl-, Äthylalkohol, Benzol und Benzin, fast nicht in Petroläther und Wasser.

**3-Nitro-5-acetyl-2-äthoxy-1-methyl-
4-isopropyl-benzol**

1,9 g Nitroprodukt (Schmp. 157°), 8 ccm 6prozent. absolut-alkoholische Kalilauge und 1,2 g Äthyljodid werden 10 Stunden wie oben beschrieben erwärmt und dann der Versuch in gleicher Weise aufgearbeitet. Ergebnis: 0,35 g rückgewonnenes Ausgangsmaterial und 1,65 g schwach gelber Plättchen vom Schmp. 90°. Umlösen aus Äther und Umkrystallisation aus 8 ccm 70prozent. Alkohol ergibt 1,5 g farbloser Krystalle, die bei 90° schmelzen.

0,1899 g Subst.: 8,8 ccm N (20°, 748 mm).

 $C_{14}H_{19}O_4N$ Ber. N 5,28 Gef. N 5,19

Der Äthyläther löst sich leicht in Äther, Methyl-, Äthylalkohol, Aceton, Chloroform, Benzol und Benzin, fast nicht in Wasser. — Die Substanz besitzt einen süßlichen, an frische Birnen erinnernden Geruch.

**3-Nitro-5-acetyl-2-isoamyloxy-1-methyl-
4-isopropyl-benzol**

Aus 1,9 g Nitroprodukt, gelöst in 8 ccm 6prozent. absolut-alkoholischer Kalilauge, und 1,6 g i-Amyljodid nach 15stündigem Kochen und Aufarbeitung wie angegeben: 0,85 g zurückgewonnenes Ausgangsmaterial und 1,3 g bei 73° schmelzende Substanz. Umlösen aus Äther und Umkrystallisation aus 10 ccm 70prozent. Alkohol liefert 1,1 g Prismen vom Schmp. 73°.

0,2105 g Subst.: 8,7 ccm N (20°, 748 mm).

 $C_{17}H_{25}O_4N$ Ber. N 4,56 Gef. N 4,63

Der Isoamyläther löst sich leicht in Äther, Methyl-, Äthylalkohol, Chloroform und Benzol, leicht in heißem Benzin, ziemlich schwer in Petroläther, fast nicht in Wasser.

**3-Nitro-5-acetyl-2-benzyloxy-1-methyl-
4-isopropyl-benzol**

Aus 1,9 g Nitroprodukt, gelöst in 8 ccm 6prozent. absolut-alkoholischer Kalilauge, 1,1 g frisch destilliertem Benzylchlorid nach 10stündigem Erhitzen und Aufarbeitung wie früher: 0,4 g zurückgewonnenes Ausgangsmaterial und 2 g schwach gelber Nadeln vom Schmelzpunkt 100–101°. Umlösen aus 25 ccm Äther und Umkrystallisation aus

25 ccm 80prozent. Alkohol ergibt 1,85 g farbloser, meist zu Drusen vereinigter, sehr kleiner Nadeln, die bei 103° schmelzen.

0,1974 g Subst.: 7,3 ccm N (19°, 751 mm).

$C_{19}H_{21}O_4N$ Ber. N 4,28 Gef. N 4,18

Der Benzyläther löst sich leicht in Äther, Methyl-, Äthyl- und Propyläther, fast nicht in Wasser.

3,6-Dinitro-5-acetyl-2-oxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol

5 g des Nitroproduktes (Schmp. 157°) werden in 5 g Eisessig aufgeschlämmt, diese Suspension auf 0° abgekühlt, unter lebhaftem Rühren innerhalb einer halben Stunde eine Mischung von 3 g Salpetersäure (D. 1,4) und 6 g Eisessig tropfenweise zugesetzt, 2 Stunden im Eis, weitere 2 Stunden in kaltem Wasser stengelassen, in 150 ccm Wasser gegossen, 24 Stunden im Kühlschrank aufbewahrt, der gelbe, krystallinische Niederschlag salpetersäurefrei gewaschen und 12 Stunden im Vakuum getrocknet. Menge: 4,8 g. Der Schmelzpunkt liegt scharf bei 52°. Zwecks Reinigung wird zunächst in 90 ccm heißem Petroläther gelöst, die Lösung filtriert und in einer Kältemischung stark abgekühlt. Es scheiden sich 3,5 g leuchtend gelber, sehr harter, meist zu Drusen verwachsener Nadeln ab, die bei 55° schmelzen. Umkrystallisation aus 16 ccm 70prozent. Alkohol erhöht nicht den Schmelzpunkt.

0,1543 g Subst.: 13,8 ccm N (20°, 752 mm).

$C_{19}H_{17}O_6N_2$ Ber. N 9,98 Gef. N 10,07

Das Dinitro-p-aceto-carvacrol löst sich leicht in Äther, Methyl-, Äthylalkohol und Schwefelkohlenstoff, leicht in heißem Petroläther und Benzin, schwer in Wasser.

Auf Zusatz von 2n/1-Eisenchlorid färbt sich die wäßrige, gegen Lackmus ein wenig sauer reagierende Lösung der Substanz schwach violett. Zusatz zur alkoholischen Lösung läßt nicht den Eintritt einer bemerkenswerten Färbung beobachten.

3-Amino-5-acetyl-2-oxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol

I. 2,5 g 3-Nitro-5-acetyl-2-oxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol (Schmp. 157°) und 11,5 ccm Salzsäure (1:1) werden auf dem Wasserbade erwärmt, innerhalb von 2 Stdn.

portionsweise 3,8 g Zinn zugesetzt, der Kolbeninhalt unter öfterem Umschwenken weitere 12 Stunden erhitzt, dann mit 200 ccm Wasser verdünnt, 80 ccm n/1-Soda zugefügt, viermal mit je etwa 100 ccm Äther ausgeschüttelt, die ätherischen Auszüge mit Natriumsulfat getrocknet, $\frac{2}{3}$ des Äthers abdestilliert und der Rest im Vakuum verdunstet. Es bleibt 1 g hellbrauner Nadeln zurück, die bei 97° schmelzen. Umkrystallisation aus 20 ccm Benzin erhöht den Schmelzpunkt auf 100°. Nochmalige Umkrystallisation aus demselben Mittel unter Zuhilfenahme von ein wenig Tierkohle liefert weiße Nadeln vom gleichen Schmelzpunkt.

0,2012 g Subst.: 12,3 ccm N (19°, 742 mm).

$C_{13}H_{17}O_2N$ Ber. N 6,76 Gef. N 6,82

Das Amin löst sich leicht in Äther, Methyl-, Äthylalkohol, ziemlich leicht in heißem Wasser — aus diesem kommen farblose Prismen — und Benzin, leicht in heißem Benzol. — Das Produkt löst sich leicht in 2n/1-Mineralssäuren.

Das Chlorhydrat, dargestellt durch Einleiten von trockenem Salzsäuregas in eine Lösung der Substanz in Äther, bildet schwach rötliche Plättchen, die bei etwa 199—200° u. Zers. schmelzen. — Die farblose Lösung des salzsauren Salzes wird durch Natriumhypochlorit gelb gefärbt. Die Lösung der freien Base in verdünnter Essigsäure durch Natriumhypochlorit kirschrot. — Durch Zusatz von 1 Tropfen 2n/1-Eisenchlorid wird die wäßrige oder alkoholische Lösung der in Frage stehenden Verbindung olivgrün.

II. 5 g Nitro-p-aceto-carvacrol werden unter Erwärmen auf dem Wasserbade in 200 ccm n/1-Natronlauge gelöst, bei 80—90° unter Umschwenken innerhalb von 10 Minuten in kleinen Portionen 15 g Natriumhydrosulfit hinzugefügt, die nun hellgelbe Flüssigkeit sofort filtriert, das Filtrat rasch abgekühlt, in der Kälte mit konz. Essigsäure bis zur schwach sauren Reaktion versetzt, 6 Stunden im Eisschrank stehengelassen, dann der Niederschlag sulfatfrei gewaschen, scharf abgepreßt und 20 Stunden im Vakuum getrocknet. Menge: 4 g. Schmelzpunkt 98°. Umkrystallisation aus 80 ccm Benzin erhöht den Schmelzpunkt auf 100°. — Eine Misch-Schmelzpunktsbestimmung mit dem sub I beschriebenen Produkt läßt keine Depression beobachten.

3-Acetamino-5-acetyl-2-oxy-1-methyl-4-isopropylbenzol

1 g Amin (Schmp. 100°) und 5 g Acetylchlorid werden 6 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt, hierauf der Kolben-

inhalt zur Trockne gebracht, der Rückstand mit 10 ccm 2n/1-Natronlauge 1 Stunde digeriert, die Flüssigkeit nun auf ein mit Wasser befeuchtetes Filter gebracht, das Filtrat mit konz. Essigsäure angesäuert, der Niederschlag nach 12stündigem Stehen im Eisschrank chlorfrei gewaschen und 24 Stunden im Vakuum getrocknet. Menge: 0,7 g. Schmp. 139°. Umkrystallisation aus 5 ccm 60prozent. Alkohol ergibt weiße, breite Nadeln, die bei 144° schmelzen.

0,1108 g Subst.: 5,6 ccm N (19°, 748 mm).

$C_{14}H_{16}O_2N$ Ber. N 5,62 Gef. N 5,69

Das Acetylprodukt löst sich leicht in Äther, Methyl-, Athylalkohol, Chloroform, heißem Benzol, Toluol, Xylol und Chlorbenzol, schwerer in heißem Wasser, fast nicht in Petroläther und Benzin, leicht in 2n/1-Natron- und Kalilauge.

5-Acetyl-7-methyl-4-isopropyl-
((4).(5)-benzolo-(1).(3)-oxazol)

5 g Amin (Schmp. 100°) und 5 ccm 100prozent. Ameisensäure werden auf dem Drahtnetz 7 Stunden in schwachem Sieden erhalten, dann wird auf dem Wasserbade zur Trockne gebracht, der Rückstand auf Ton gestrichen und 24 Stunden im Vakuum über festem Kali aufbewahrt. Menge: 4,4 g. Schmelzpunkt 48°. Destillation dieser Substanz liefert einen größtenteils aus Wasser bestehenden Vorlauf und ein bei 300—302° überggehendes, schwach gelb gefärbtes Produkt, das in der Vorlage sofort zu langen, bei 46° schmelzenden Nadeln erstarrt. Menge: 3,5 g. Nochmalige Destillation liefert lange, farblose Nadeln vom gleichen Schmelzpunkt.

0,1532 g Subst.: 8,6 ccm N (21°, 762 mm).

$C_{15}H_{18}O_2N$ Ber. N 6,45 Gef. N 6,38

Die Verbindung löst sich leicht in Äther, Chloroform, Petroläther, Benzin, Benzol, Toluol, Xylol, Chlorbenzol, Tetralin und besitzt einen eigenartigen Geruch.

Beim Stehenlassen von 1 Teil Substanz mit 20 Teilen 2n/1-Natronlauge bei im Mittel 20° wurde beobachtet, daß nach 48 Stunden etwa 50% des Produktes mit dunkelgelber Farbe gelöst war. Beim Stehenlassen von 1 Teil Substanz mit 20 Teilen 2n/1-Salzsäure bei im Mittel 20° erschienen nach 48 Stunden etwa 50% mit schwach violetter Farbe gelöst.

**3-Amino-5-acetyl-2-äthoxy-1-methyl-
4-isopropyl-benzol**

4,5 g 3-Nitro-5-acetyl-2-äthoxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol (Schmp. 90°) werden in 18,5 ccm Salzsäure (1:1) aufgeschlämmt, auf dem Wasserbade innerhalb von 2 Stunden portionsweise 6 g Zinn zugesetzt, hierauf 18 Stunden erhitzt, dann filtriert, 250 ccm 2 n/1-Natronlauge zugegeben, 50 Stunden im Eisschrank stehengelassen, nun der Niederschlag chlorfrei gewaschen und 20 Stunden im Vakuum getrocknet. Menge: 3,4 g. Schmp. 52°. Zwecks Reinigung wird in 40 ccm n/1-Salzsäure gelöst, die Lösung filtriert, das Filtrat mit Natronlauge alkalisiert, 2 Stunden in eine Kältemischung gestellt, die Fällung wie früher gewaschen und getrocknet. Menge: 3,2 g. Schmp. 54°. Umlösen aus 25 ccm Äther und Umkrystallisation aus 30 ccm Petroläther liefert farblose, derbe rhombische Krystalle, die bei 57° schmelzen.

0,1786 g Subst.: 9,2 ccm N (18°, 756 mm).

$C_{14}H_{21}O_3N$ Ber. N 5,96 Gef. N 5,89

Das Amin löst sich leicht in Äther, Methyl-, Äthylalkohol, Aceton, Chloroform, Benzol, Benzin, heißem Petroläther, fast nicht in Wasser, leicht in 2 n/1-Mineralsäuren.

**3-Acetamino-5-acetyl-2-äthoxy-1-methyl-
4-isopropyl-benzol**

1,3 g des eben beschriebenen Amins vom Schmp. 57° und 3,9 g Acetylchlorid werden 2 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt und der Versuch dann in früher beschriebener Weise aufgearbeitet. Menge des Rohproduktes: 1,35 g. Schmelzpunkt 68°. Umkrystallisation aus 10 ccm 60 Prozent. Alkohol ergibt 1,1 g feiner, langer Nadeln, die bei 70° schmelzen. Nachfolgende Umkrystallisation aus 5 ccm Benzin erhöht auf 76°.

0,1911 g Subst.: 8,6 ccm N (20°, 760 mm).

$C_{16}H_{23}O_3N$ Ber. N 5,05 Gef. N 5,13

Das Acetyl-derivat löst sich leicht in Äther, Methyl-, Äthylalkohol, Chloroform, Petroläther, Benzin und Benzol, fast nicht in Wasser.

6-Nitro-3-acetamino-5-acetyl-2-oxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol

1,5 g 3-Acetamino-5-acetyl-2-oxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol (Schmp. 144°) werden in 1,5 g Eisessig aufgeschlämmt, diese Suspension auf -5° abgekühlt, unter lebhaftem Rühren innerhalb von einer $\frac{1}{2}$ Stunde eine Mischung von 0,7 g Salpetersäure (D. 1,4) und 1,4 g Eisessig tropfenweise zugesetzt und hierauf wie beim 3-Nitro-5-acetyl-carvacrol angegeben verfahren. Menge des Rohproduktes: 1,4 g. Schmelzpunkt 158° . Umkrystallisation aus 20 ccm Toluol liefert 1,3 g langer, haarförmiger Krystalle, die bei 162° schmelzen. Nachfolgende Umkrystallisation aus 12 ccm 50prozent. Methylalkohol erhöht nicht den Schmelzpunkt.

0,1748 g Subst.: 14,9 ccm N (21° , 762 mm).

$C_{14}H_{18}O_3N_2$ Ber. N 9,52 Gef. N 9,68

Die Nitroverbindung löst sich leicht in Äther, Methyl-, Äthylalkohol, heißem Benzol, Toluol und Xylol, schwer in Wasser, fast nicht in Petroläther und Benzin.

3-Oxy-5-acetyl-2-äthoxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol

1,2 g 3-Amino-5-acetyl-2-äthoxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol (Schmp. 57°) werden in einem Gemisch von 4 g Wasser und 1,4 g 50prozent. Schwefelsäure gelöst, die Lösung auf -8° abgekühlt, unter lebhaftem Rühren 0,35 g Natriumnitrit in 1 ccm Wasser innerhalb von 10 Minuten in der Kältemischung weiter geführt, die klare, rotbraune Lösung in ein auf 145° erhitztes Gemisch von 2 g Wasser, 7 g konz. Schwefelsäure und 4 g wasserfreiem Natriumsulfat portionsweise innerhalb von 15 Minuten gegossen, wobei darauf geachtet wird, daß die Temperatur nicht unter 135° sinkt, dann erkalten gelassen, die Flüssigkeit abgegossen, der Rückstand sulfatfrei gewaschen, in 30 ccm 2 n/1-Natronlauge gelöst, die Lösung filtriert, das Filtrat mit 2 n/1-Salzsäure angesäuert, 48 Stunden im Kühlschrank aufbewahrt, der Niederschlag chlorfrei gewaschen und 24 Stunden im Vakuum getrocknet. Menge: 0,6 g. Schmelzpunkt nach Sintern bei 55° bei 64° . Umlösen aus 10 ccm Äther erhöht den Schmelzpunkt auf 66° . Zweimalige Umkrystallisation aus 70 ccm und 60 ccm

Petroläther ergibt farblose Krystalle, die bei 86° schmelzen. Nachfolgende Umkrystallisation aus 3 ccm Äther rhombische Platten vom Schmp. 88°. Nochmalige Umkrystallisationen aus 50 ccm Petroläther und hierauf aus 700 ccm Wasser lassen keine Änderung des Schmelzpunktes beobachten.

0,1484 g Subst.: 0,3863 g CO₂, 0,1121 g H₂O.

C ₁₄ H ₂₀ O ₆	Ber. C 71,14	H 8,54
	Gef. „ 70,99	„ 8,45

Die Verbindung löst sich leicht in Äther, Methyl-, Äthyl- und Amylalkohol, Aceton, Chloroform, Benzol und heißem Benzin, schwerer in Petroläther, sehr schwer in heißem, fast nicht in kaltem Wasser. — Eisenchlorid verursacht keine Färbung.

Mitteilung aus der Chem. Abteilung des Deutschen Hygienischen
Institutes, Prag

Zur Kenntnis des Carvacrols, II

o-Aceto-carvacrol

Von **Hanns John**

(Eingegangen am 31. März 1933)

Bei der Darstellung von p-Aceto-carvacrol nach R. Behn¹⁾ wurde beobachtet, daß dieses bei 98—100° sinterte, bei 121° schmolz, und daß bei der Umkrystallisation desselben, insbesondere aus 2,2 Teilen Xylol, aus der Mutterlauge eine durch Krystallform und Schmelzpunkt verschiedene, in den sonstigen Eigenschaften aber ähnliche Substanz gewonnen wird. Bei Anwendung der Methode von G. Perrier²⁾ konnte die Entstehung dieses Nebenproduktes nicht festgestellt werden, und das hierbei erlangte Keton besaß einen weitaus höheren Schmelzpunkt.

Diese Befunde brachten die Vermutung nahe, daß bei dem erstgenannten Verfahren sich gleichzeitig eine dem p-Aceto-carvacrol isomere Verbindung bilde, zumal das aus den Mutterlauen sich ausscheidende Produkt schmelzpunktkonstant erhalten wurde, die Analysen gut für ein Aceto-carvacrol stimmende Werte ergaben, und die Nitrierung der nach R. Behn bereiteten, einmal umkrystallisierten Substanz zwei mono-Nitro-derivate lieferte. — K. W. Rosenmund und W. Schnurr³⁾ zogen bereits die Möglichkeit der Bildung von o-Oxy-ketonen

¹⁾ D.R.P. 95901; Fndl. 5, 143 (1897); Chem. Zentralbl. 1898, I, 1223; K. W. Rosenmund u. W. Schnurr, Ann. Chem. 460, 80 (1928).

²⁾ Compt. rend. 116, 1293 (1893); Ber. 26, Ref. 538 (1898); 33, 815 (1900); hierzu J. Boeseken, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 19, 19 (1900); 20, 102 (1901); Chem. Zentralbl. 1900, I, 756; 1901, I, 1263.

³⁾ K. W. Rosenmund u. W. Schnurr, Ann. Chem. 460, 60, 64 (1928).

in Betracht — stellten einige dar —, nach diesen Autoren aber soll bei Thymol und Carvacrol eine solche praktisch nicht eintreten.

Die Tatsache, daß die eben erwähnte Verbindung bei den einzelnen, nach R. Behn durchgeführten Versuchen regelmäßig in immerhin recht beträchtlicher Menge — im Mittel 10% des im Vakuum über Schwefelsäure getrockneten Rohproduktes — erlangt wurde, ließ es angebracht erscheinen, das Entstehen dieser Substanz näher zu studieren und gegebenenfalls die Ausbeute zu erhöhen.

Zunächst wurde gefunden, daß von diesem Isomeren viel mehr erhalten wird, wenn bei einem Ansatz von 10 g Carvacrol statt 30 g Aluminiumchlorid 35 g genommen werden und daß eine weitere Steigerung dieses Ergebnis nicht ändert. — Anwendung eines größeren Überschusses von Acetylchlorid (8,8 g statt 7 g), mehr Nitrobenzol (75 und 100 ccm statt 50 ccm), längeres Stehenlassen der Versuche bei Zimmertemperatur (120 statt 48 Stunden), Erwärmen des Reaktionsgemisches auf 40—45°, Zugabe von trockenem Chlorwasserstoff (in die Lösung von 10 g Carvacrol in 50 ccm Nitrobenzol 1 g eingeleitet), von je 0,5 g Wasser, Aluminiumbronze, Naturkupfer C, wasserfreiem Eisenchlorid, Zinkchlorid, Zinnchlorür, 5 g granuliertem Zink, 0,5 g Quecksilberchlorid, 7,2 g Quecksilberoxyd, 0,5 g Borsäureanhydrid und 0,5 g Jod zu den Lösungen von je 10 g Carvacrol in je 50 ccm Nitrobenzol vor dem Zufügen des Acetylchlorids (7 g) und Aluminiumchlorids (35 g) — unter immer und in jeder Hinsicht vollständig gleich gehaltenen Bedingungen — ließ keine nennenswerte Änderung des Reaktionsverlaufes erkennen. — Wurde in derselben Weise Phosphortrichlorid oder Phosphoroxychlorid zugesetzt, konnte gezeigt werden, daß bei Gegenwart von z. B. 3 g Phosphortrichlorid oder 3,4 g Phosphoroxychlorid die Ausbeute an dem angestrebten Produkt steigt, und bei Versuchen, die 5 g Phosphoroxychlorid und 0,1 g Magnesiumchlorid in 15 g Carvacrol enthielten, deren Durchführung nachfolgend beschrieben ist, waren 56% der so erlangten Substanz o-Aceto-carvacrol.

An dieser Stelle sei bemerkt, daß diese und die das p-Aceto-carvacrol betreffende Untersuchung bereits im Juli v. J. experimentell abgeschlossen war. Der im September-Heft

der „Berichte“ von Cortin D. Nenitzescu und Jon P. Cantuniari¹⁾ veröffentlichten Arbeit, in welcher u. a. gleichfalls Phosphoroxchlorid bei der Friedel-Crafts'schen Reaktion — jedoch zu einem anderen Zwecke — verwendet wird, wurde hinsichtlich der oben erörterten Bestrebungen lediglich eine Bestätigung des früher schon selbst erlangten Befundes, daß über derartige Kondensationen bisher in der Literatur sehr wenig und nur indirekt darauf bezughabende Angaben vorliegen, entnommen. — Der Umstand, daß die Versuche von Cortin D. Nenitzescu und Jon P. Cantuniari und die eigenen nicht nur zeitlich, sondern zudem sachlich vollkommen voneinander unabhängig sind, gestattet es sowohl, an der Erlangung eines möglichst quantitativ verlaufenden Darstellungsverfahrens für das o-Aceto-carvacrol weiter zu arbeiten, als auch die Beeinflussung der Friedel-Crafts'schen Reaktion durch derlei Zusätze bei anderen Substanzen zu studieren.

Organischen Lösungsmitteln gegenüber verhalten sich p- und o-Aceto-carvacrol fast gleich, doch ist das o-Isomere durchwegs leichter löslich. — Die Krystallform der in Frage stehenden Substanzen macht eine deutliche Unterscheidung möglich. Das p-Oxy-keton kommt aus fast allen hierzu verwendeten Flüssigkeiten in breiten, farblosen Nadeln oder langen Prismen, das Isomere bildet triklone, farblose, dicke Tafeln von oft 5 mm Länge, 3 mm Breite und 2 mm Dicke, die teilweise Treppenwachstum und meist nur 3 Flächenpaare zeigen, wodurch sie rhomboederähnlich erscheinen. An einigen kleineren Krystallen wurden Ecken abstumpfende Flächenpaare beobachtet. Am Goniometer geben nur vereinzelte Flächen meßbare Signale. Die Krystalle besitzen eine starke Doppelbrechung. Der optische Charakter ist negativ. Die Brechungsexponenten liegen zwischen 1,6 und 1,7. Der Achsenwinkel ist sehr klein. $2E = 17^\circ$.²⁾ — Das p-Aceto-carvacrol schmilzt bei 127° , die o-Verbindung scharf bei 100° . Die Siedepunkte dieser Substanzen liegen nicht weit auseinander. Das o-Keton

¹⁾ Ber. 65, 1449 (1932).

²⁾ Diese Untersuchung wurde am Mineralogisch-petrographischen Institut (Vorstand Prof. Dr. M. Stark) d. Deutschen Universität in Prag von Herrn Priv.-Doz. Dr. W. R. Zartner durchgeführt, dem auch hier nochmals bestens gedankt sei.

ging bei 305°, das p-Aceto-carvacrol bei 309° über. Mit Wasserdampf sind beide Carvacrole flüchtig. Das o-Derivat brauchte nur etwa die Hälfte des für die gleiche Menge p-Produkt erforderlichen Wassers. — Von den Alkalisalzen dieser Phenole erscheint das Natriumsalz des o-Aceto-carvacrols leichter löslich. Beide Stoffe lösen sich ziemlich leicht bei Zimmertemperatur in konz. Ammoniak und in n/1-Soda. — Aus dem Verlauf der Kurve, die durch Schmelzpunkts-Bestimmungen von Gemischen dieser Isomeren erlangt wurde, kann geschlossen werden, daß wahrscheinlich ein einfaches Eutektikum — ohne Bildung einer Verbindung — vorliegt.

Über die Halogenierung des o-Aceto-carvacrols und dessen Derivate wird später berichtet werden. — Das bei 151° schmelzende mono-Nitroprodukt, das lichtempfindlich ist, wurde durch Behandlung des Ketons mit 1 Mol. Salpetersäure (und 10% Überschuß) in Eisessig in einer Menge von 67% erhalten. Das 5,6-Dinitro-3-acetyl-2-oxy-1-methyl-4-isopropylbenzol schmilzt bei 119°. — Reduktion des Nitro-o-aceto-carvacrols führte zu dem entsprechenden Amin, dessen N-Acetylprodukt wasserlöslich ist. — Aus dem Kalisalz dieses Acetamino-o-aceto-carvacrols und Äthyljodid wurde das 5-Acetamino-3-acetyl-2-äthoxy-1-methyl-4-isopropylbenzol gewonnen, das gleichfalls einen Ausgangsstoff darstellt.

Beschreibung der Versuche

(Durchgeführt von Paul Beetz)

3-Acetyl-2-oxy-1-methyl-4-isopropylbenzol

I. 10 g Carvacrol (E. Merck) vom Sdp. 237° werden in einem 300 ccm-Kjeldahlkolben in 50 ccm sorgfältig getrocknetem, zweimal destilliertem Nitrobenzol (E. Merck) gelöst, 7 g frisch destilliertes Acetylchlorid (E. Merck, pro analysi) und innerhalb einer 1/2 Stunde unter Kühlung mit fließendem Wasser und lebhaftem Umschwenken 35 g feinst gepulvertes Aluminiumchlorid (E. Merck, wasserfrei, pro synthese) in 15—18 Portionen zugesetzt und hierauf der Kolben unter Chlorcalciumverschluß bei Zimmertemperatur — im Mittel 20° C — 48 Stunden stengelassen. Dann wird auf 1/2 kg aus destilliertem Wasser bereitetes Eis gegossen, 50 ccm Salz-

säure (D. 1,19) zugefügt, $\frac{1}{2}$ Stunde auf dem Wasserbade erhitzt, nach Erkalten mit etwa 150 ccm Äther extrahiert, der ätherische Auszug dreimal mit je 50 ccm 2 n/1-Natronlauge ausgeschüttelt, aus den vereinigten alkalischen Flüssigkeiten der Äther durch 1stündiges Einblasen von Luft entfernt, Tierkohle zugesetzt, aufgekocht, filtriert, das Filtrat in der Kälte bis zur eben beginnenden Trübung mit konz. Salzsäure versetzt und 2 Stunden mit fließendem Wasser gekühlt. Hierauf wird filtriert — die Menge der am Filter verbleibenden braunen, voluminösen Fällung, die nur wenig der angestrebten Substanz enthält, beträgt im Mittel 0,1—0,3 g — das Filtrat in der Kälte mit 2 n/1-Salzsäure angesäuert, 24 Stunden im Eisschrank aufbewahrt, der Niederschlag chlorfrei und neutral gewaschen und 16 Stunden im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Menge: 8,6 g. Schmp. 85°. Dieses Produkt wird in 10 ccm heißem Xylol gelöst, die Lösung filtriert, 5 Stunden bei Zimmertemperatur stehengelassen, die ausgeschiedenen kleinen, bei 100—101° schmelzenden Krystallnadeln — im Mittel 5 g — auf einer Nutsche gesammelt und $\frac{2}{3}$ der Mutterlauge abdestilliert. Beim Erkalten fallen große, rhombische Krystalle aus. Menge: 2,3 g. Diese Substanz sintert bei 84 bis 85° und schmilzt bei 91°. Umkrystallisation aus 5 ccm Xylol erhöht den Schmelzpunkt auf 98°. Nochmalige Umkrystallisation aus 3,3 g Xylol liefert bei 100° schmelzende Krystalle. Nachfolgende Umkrystallisationen aus 7,5 ccm Benzin und aus 2 ccm Xylol lassen keine Veränderung des Schmelzpunktes beobachten.

0,1276 g Subst.: 0,8515 g CO₂, 0,0967 g H₂O.

C ₁₁ H ₁₄ O ₂	Ber. C 74,95	H 8,89
	Gef. „ 75,13	„ 8,48

Das Keton löst sich leicht in Äther, Methyl-, Äthyl-, n-Propyl-, i-Propyl-, i-Butyl- und Amylalkohol, Aceton, Chloroform, Tetrachloräthan, Benzol, Toluol, Chlorbenzol, heißem Xylol, Pseudo-cumol und Benzin, fast nicht in Petroläther und Wasser. — Die Verbindung kommt aus Xylol oder Pseudo-cumol in farblosen, derben, rhombischen Krystallen. — Die Substanz ist mit Wasserdampf flüchtig (1 g brauchte etwa $\frac{1}{4}$ Liter Wasser) und unzersetzt destillierbar. Der Siedepunkt liegt bei 305°. — Zusatz von 2 n/1-Eisenchlorid zur

wäßrigen oder alkoholischen Lösung läßt nicht den Eintritt einer bemerkenswerten Färbung beobachten.

Einwirkung von Aluminiumchlorid in Gegenwart von Phosphoroxychlorid und Magnesiumchlorid

II. 15 g Carvacrol (Sdp. 237°), 5 g Phosphoroxychlorid (E. Merck, puriss.) und 0,1 g Magnesiumchlorid (E. Merck, pro analysi) werden im Paraffinbad innerhalb von 2 Stunden unter Rückflußkühlung allmählich auf 150° erhitzt, die Mischung $\frac{1}{3}$ Stunde auf dieser Temperatur gehalten, abgekühlt, 75 ccm sorgfältig getrocknetes, zweimal destilliertes Nitrobenzol, 10,5 g Acetylchlorid (E. Merck, pro analysi) innerhalb einer $\frac{1}{3}$ Stunde unter Kühlung mit fließendem Wasser und lebhaftem Umschwenken 53 g Aluminiumchlorid (E. Merck, wasserfrei, pro synthese) zugesetzt und der Versuch nach 48stündigem Stehen, wie sub I beschrieben, aufgearbeitet. Ergebnis: 4,1 g eines bei 83° schmelzenden Produktes. Umkrystallisation aus 9 ccm Xylol und Behandlung der so erlangten Mutterlauge wie früher liefert im Mittel 1 g eines bei 96° schmelzenden Gemisches und 2,3 g Keton vom Schmp. 100°.

3-Acetyl-2-acetoxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol

3 g o-Aceto-carvacrol werden mit 15 g Acetylchlorid 8 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt, dann $\frac{2}{3}$ der Flüssigkeit abdestilliert, der Rest zur Trockne gebracht, in Äther gelöst, diese Lösung dreimal mit je 20 ccm 2 n/1-Natronlauge extrahiert, neutral gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet, der Äther entfernt und der Rückstand destilliert. Nach einigen Tropfen Vorlauf geht die Hauptmenge 3,1 g bei 291—293° über. Nochmalige Destillation ergibt 2,9 g einer bei 293° siedenden, farblosen Flüssigkeit, die vorläufig weder durch Reiben noch durch langes Abkühlen auf -20° erstarrte.

0,1298 g Subst.: 0,3411 g CO₂, 0,0912 g H₂O.

C ₁₄ H ₁₈ O ₃	Ber. C 71,75	H 7,75
	Gef. „ 71,95	„ 7,89

Das Acetylprodukt löst sich leicht in Äther, Methyl-, Äthylalkohol, Aceton, Chloroform, Petroläther, Benzin und Benzol, fast nicht in Wasser.

**3-(ω -Benzal)-acetyl-2-oxy-1-methyl-4-isopropyl-
benzol**

2 g o-Aceto-carvacrol (Schmp. 100°), gelöst in 20 ccm absolutem Alkohol, 2 g Benzaldehyd und 4 g 50 Prozent. Natronlauge werden 10 Stunden bei etwa 85–40° unter öfterem Umschwenken stehen gelassen. Dann wird mit 200 ccm Wasser verdünnt, filtriert, portionsweise mit insgesamt 400 ccm Äther ausgeschüttelt und der Äther nach dem Trocknen mit Natriumsulfat abdestilliert. Die Menge des zurückbleibenden Produktes beträgt 2 g. Schmp. 98°. Umkrystallisation aus 100 ccm Benzin ergibt 1,7 g gelber, rechteckiger Platten, die bei 103° schmelzen. Nachfolgende Umkrystallisation aus 85 ccm 60 Prozent. Methylalkohol zeigt schwach gelbe Platten vom Schmp. 104°. Nochmalige Umkrystallisation aus 80 ccm Benzin erhöht nicht den Schmelzpunkt.

0,1435 g Subst.: 0,4268 g CO₂, 0,0899 g H₂O.

C ₁₈ H ₂₀ O ₂	Ber. C 81,38	H 7,20
	Gef. „ 81,12	„ 7,01

Die Benzalverbindung löst sich leicht in Äther, Methyl-, Äthylalkohol, Chloroform, Tetrachloräthan, Benzol und Toluol, schwer in Benzin, fast nicht in Wasser.

5-Nitro-3-acetyl-2-oxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol

4 g feinst gepulvertes o-Aceto-carvacrol (Schmp. 100°) werden in 4 g Eisessig aufgeschlämmt, diese Suspension auf – 5° abgekühlt, unter lebhaftem Rühren innerhalb einer 1/2 Stunde eine Mischung von 2,2 g Salpetersäure (D. 1,4) und 4,4 g Eisessig tropfenweise zugesetzt, 2 Stunden in der Kältemischung, weitere 2 Stunden in kaltem Wasser stehen gelassen, in 120 ccm Eiswasser gegossen, 12 Stunden im Kühlschrank aufbewahrt, dann der Niederschlag salpetersäurefrei gewaschen und 20 Stunden im Vakuum getrocknet. Menge: 4,1 g. Die Substanz sintert bei 86–87° und schmilzt bei 137–138°. Umkrystallisation aus 10 ccm 70 Prozent. Alkohol liefert 2,3 g schwach gelber Platten vom Schmp. 148°. Durch Einengen der Mutterlauge und Aufstreichen des ausgeschiedenen Produktes auf Ton werden 1,4 g vom Schmp. 142° erlangt, die aus 11 ccm Benzol 1 g vom Schmp. 149° ergeben. Nach Umkrystallisation dieser 2,3 g und 1 g aus 8,5 ccm Xylol: 2,9 g farbloser Platten, die bei 151° schmelzen. Nochmalige Umkrystallisation aus 280 ccm Benzin zeitigt kleine, farblose,

meist ästchenförmig angeordnete Krystalle vom gleichen Schmelzpunkt.

0,1827 g Subst.: 9,9 ccm N (18°, 742 mm).

$C_{12}H_{15}O_4N$ Ber. N 5,91 Gef. N 6,08

Das Nitroprodukt löst sich leicht in Äther, Methyl-, Äthyl- und *i*-Propylalkohol, leicht in heißem Xylol und Chlorbenzol, schwer in heißem Benzin, fast nicht in Petroläther und Wasser.

Die Verbindung färbt sich bei Einwirkung von direktem Sonnenlicht bereits nach 10 Minuten dunkelrot. Diese Rotfärbung erfolgt auch bei längerem Liegen in zerstreutem Tageslicht. Der Schmelzpunkt bleibt hierbei unverändert und durch einmalige Umkrystallisation — am besten aus 70 Prozent. Alkohol — werden wieder farblose Krystalle erhalten.

**5-Nitro-3-acetyl-2-acetoxy-1-methyl-
4-isopropyl-benzol**

1,5 g Nitro-*o*-aceto-carvacrol (Schmp. 151°) und 7,5 g Acetylchlorid werden 6 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt, dann wird zur Trockne gebracht, der Rückstand dreimal mit je 15 ccm *n*/1-Kalilauge verrieben, chlorfrei gewaschen und 12 Stunden im Vakuum getrocknet. Menge: 1,7 g. Schmelzpunkt 83°. Aus 8 ccm Benzin lange, derbe, farblose Nadeln vom Schmp. 85°. Nachfolgende Umkrystallisation aus 15 ccm 50 Prozent. Alkohol ergibt kleine, sechseckige Platten, die bei 87° schmelzen. Nochmalige Umkrystallisation aus 7 ccm Benzin erhöht nicht den Schmelzpunkt.

0,1688 g Subst.: 7,7 ccm N (21°, 754 mm).

$C_{14}H_{17}O_6N$ Ber. N 5,01 Gef. N 5,14

Das Acetylderivat löst sich leicht in Äther, Methyl-, Äthylalkohol, Benzol und Toluol, leicht in heißem Benzin, fast nicht in Petroläther und Wasser.

Die Verbindung färbt sich im direkten Sonnenlicht nach etwa 15 Minuten und bei längerem Liegen im zerstreutem Tageslicht hellbraun. Der Schmelzpunkt bleibt hierbei unverändert und durch einmalige Umkrystallisation aus 50 Prozent. Alkohol werden wieder farblose Krystalle erhalten.

**5-Nitro-3-acetyl-2-äthoxy-1-methyl-
4-isopropyl-benzol**

1,9 g Nitro-*o*-aceto-carvacrol (Schmp. 151°), gelöst in 8 ccm 6 Prozent. absolut-alkoholischer Kalilauge und 1,2 g

Äthyljodid werden 10 Stunden unter Rückflußkühlung erhitzt, dann der Kolbeninhalt in 120 ccm Eiswasser gegossen, 1,5 g Kaliumhydroxyd zugefügt, 24 Stunden im Kühlschrank aufbewahrt, der Niederschlag nun mit n/1-Kalilauge bis zur Farblosigkeit des Filtrates; hierauf halogenfrei gewaschen und 12 Stunden im Vakuum getrocknet. Menge: 1,7 g. Schmp. 43°. Umlösen aus Äther und Umkrystallisation aus 10 ccm 70 prozent. Alkohol liefert 1,6 g farbloser Plättchen vom gleichen Schmelzp.

0,1714 g Subst.: 8,1 ccm N (18°, 750 mm).

$C_{14}H_{16}O_4N$ Ber. N 5,28 Gef. N 5,36

Der Äther löst sich leicht in Methyl-, Äthylalkohol, Chloroform, Benzol, Petroläther und Benzin.

5,6-Dinitro-3-acetyl-2-oxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol

3 g des mono-Nitroproduktes (Schmp. 151°) werden in 3 g Eisessig suspendiert, auf 0° abgekühlt, innerhalb von 30 Minuten eine Mischung von 1,8 g Salpetersäure (D. 1,4) und 6 g Eisessig tropfenweise zugesetzt und dann, wie beim 5-Nitro-o-aceto-carvacrol angegeben, verfahren. Menge des Rohproduktes: 2,8 g. Diese Substanz sintert bei 98° und schmilzt bei 109°. Umkrystallisation aus 20 ccm Benzin liefert 1,9 g meist büschelförmig verwachsener, breiter, gelber Nadeln vom Schmp. 114°. Nachfolgende Umkrystallisation aus 9 ccm 40 prozent. Essigsäure erhöht den Schmelzpunkt auf 119°, der sich durch nochmalige Umkrystallisation aus Benzin nicht mehr ändert.

0,1457 g Subst.: 12,9 ccm N (22°, 764 mm).

$C_{17}H_{18}O_6N_2$ Ber. N 9,98 Gef. N 10,03

Das Dinitroprodukt löst sich leicht in Äther, Methyl-, Äthylalkohol, Eisessig, Benzol und Toluol, leicht in heißem Benzin, schwer in Petroläther und Wasser. — Auf Zusatz von 2 n/1-Eisenchlorid färbt sich die wäßrige Lösung der Verbindung schwach rotviolett.

5-Amino-3-acetyl-2-oxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol

I. 2,5 g des Nitro-o-aceto-carvacrols und 11,5 g Salzsäure (1:1) werden auf dem Wasserbade erwärmt, innerhalb

von 2 Stunden portionsweise 3,8 g Zinn zugegeben, hierauf weitere 12 Stunden erhitzt, dann der Kolbeninhalt, wie beim 3-Amino-p-aceto-carvacrol in der vorstehenden Abhandlung beschrieben, aufgearbeitet und der nach Abdestillieren des Äthers erhaltene Rückstand aus 5 ccm Toluol umkrystallisiert. Die so erlangten 1,1 g würfelförmiger Krystalle schmelzen bei 117°. Nachfolgende Umkrystallisation aus 25 ccm Benzin erhöht nicht den Schmelzpunkt.

0,1870 g Subst.: 10,9 ccm N (20°, 760 mm).

$C_{13}H_{11}O_4N$ Ber. N 6,76 Gef. N 6,64

Die Löslichkeit desamins in organischen Mitteln, 2n/1- Mineralsäuren und Wasser stimmt mit der des 3-Amino-p-aceto-carvacrols überein.

Das Chlorhydrat bildet weiße, glänzende Plättchen, die bei 202–203° unter Braunfärbung schmelzen. — Die farblose Lösung des salzsauren Salzes färbt sich durch Natriumhypochlorit gelb. Die Lösung der freien Base in verdünnter Essigsäure wird durch Natriumhypochlorit kirschrot. — Eisenchlorid bewirkt in der wässrigen Lösung desamins keine Färbung, die alkoholische färbt sich smaragdgrün.

II. 5 g Nitroprodukt (Schmp. 151°), gelöst in 200 ccm n/1-Natronlauge, werden mit 15 g Natriumhydrosulfit wie bereits angegeben behandelt und der Versuch in gleicher Weise zu Ende geführt. Menge des Rohproduktes: 4 g. Schmp. 115°. Aus 100 ccm Benzin 3,3 g farblose Krystalle vom Schmp. 117°. — Eine Misch-Schmelzpunktsbestimmung mit dem sub I erhaltenen, bei 117° schmelzenden Amin läßt keine Depression beobachten.

5-Acetamino-3-acetyl-2-oxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol

1 g Amin (Schmp. 117°) wird mit 4 ccm Essigsäureanhydrid versetzt, die Lösung 2 Stunden unter öfterem Umrühren bei Zimmertemperatur stehen gelassen, dann 10 ccm Wasser und portionsweise unter Kühlung mit Eis 6 g Kaliumhydroxyd zugefügt, 2 Stunden bei Zimmertemperatur aufbewahrt, hierauf die schwach trübe Flüssigkeit filtriert, das Filtrat mit 2n/1-Salzsäure angesäuert, 20 Stunden im Kühlschränk stehen gelassen, die Fällung durch Abpressen möglichst von der Mutterlauge befreit und 24 Stunden im Vakuum getrocknet. Menge: 0,9 g. Schmp. 110°. Aus 11 ccm Benzol 0,85 g schwach brauner, großer, sechseckiger Platten, die bei

108° sintern und bei 118° schmelzen. Nachfolgende Umkrystallisation aus 6,5 ccm Toluol erhöht den Schmelzpunkt auf 118°. Nochmalige Umkrystallisation aus 12 ccm Benzol ergibt farblose, sechseckige Platten vom Schmp. 120°.

0,1889 g Subst.: 9,2 ccm N (18°, 754 mm).

$C_{16}H_{19}O_2N$ Ber. N 5,62 Gef. N 5,70

Das Acetylderivat löst sich leicht in Methyl-, Äthylalkohol, Aceton, Chloroform, Essigsäure und Wasser, heißem Benzol, Toluol und Chlorbenzol, schwer in Äther, fast nicht in Petroläther und Benzin, bei Zimmertemperatur leicht in 2n/1-Natronlauge, nicht in 2n/1-Salzsäure. — Eisenchlorid färbt die wäßrige Lösung dieser Verbindung schwach olivengrün.

5-Acetamino-3-acetyl-2-acetoxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol

1,6 g Amin (Schmp. 117°) werden mit 8 g Acetylchlorid 3 Stunden unter Rückflußkühlung erhitzt, dann wird zur Trockne gebracht, der Rückstand mit 20 ccm 2n/1-Natronlauge verrieben, gewaschen, im Vakuum 20 Stunden getrocknet und die bei 89° schmelzende Substanz aus 14 ccm 60prozent. Alkohol umkrystallisiert. Nachfolgende Umkrystallisation der so erlangten 1,3 g farbloser Plättchen vom Schmp. 91° aus 24 ccm 60prozent. Methylalkohol erhöht den Schmelzpunkt auf 96°.

0,2019 g Subst.: 8,5 ccm N (21°, 754 mm).

$C_{16}H_{21}O_4N$ Ber. N 4,81 Gef. N 4,73

Das Diacetylprodukt löst sich leicht in Äther, Methyl-, Äthylalkohol, Benzol, fast nicht in Petroläther, Benzin und Wasser.

5-Acetamino-3-acetyl-2-äthoxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol

1,7 g 5-Acetamino-3-acetyl-2-oxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol (Schmp. 120°), gelöst in 6,8 ccm 6prozent. absolut-alkoholischer Kalilauge und 1,1 g Äthyljodid werden 12 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt, dann wird in 120 ccm Eiswasser gegossen, 1,5 g Kaliumhydroxyd zugesetzt, 12 Stunden im Eisschrank aufbewahrt, der Niederschlag erst mit n/1-Kalilauge bis zur Farblosigkeit des Filtrates, hierauf halogenfrei

gewaschen und 12 Stunden im Vakuum getrocknet. Menge: 1 g. Schmp. 142°. Umkrystallisation aus 50 ccm Benzin ergibt 0,85 g farbloser, breiter, meist strahlig angeordneter Nadeln, die bei 148° schmelzen.

0,1790 g Subst.: 7,9 ccm N (21°, 757 mm).

$C_{10}H_{12}O_2N$ Ber. N 5,05 Gef. N 4,98

Der Äther löst sich leicht in Methyl-, Äthyl-, Propyl- und Amylalkohol, Chloroform, Benzol, Toluol, Xylol und Chlorbenzol, schwerer in Äther, heißem Benzin und Wasser, fast nicht in Petroläther.

2-Phenyl-2'-isopropyl-6'-oxy-5'-methyl-chinolin-4-carbonsäure

1,05 g Isatin, gelöst in 7,35 g 83 prozent. Kalilauge und 1,5 g o-Aceto-carvacrol (Schmp. 100°) werden 10 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt, dann wird mit 20 ccm Wasser verdünnt, filtriert, mit n/2-Salzsäure schwach angesäuert, 24 Stunden im Eisschrank aufbewahrt, der Niederschlag chlorfrei gewaschen, erst im Vakuum und später bei 100° getrocknet. Menge: 1,7 g. Schmp. 282° unter Zers. Lösen in 25 ccm n/2-Soda, Filtration der Lösung, Ansäuern derselben mit n/2-Salzsäure und Behandlung der Fällung nach 12 stündigem Stehen in Eis wie oben liefert 1,6 g Substanz vom Schmp. 288—294°. Aus 190 ccm Eisessig 1,4 g sehr kleiner, gelber Nadeln, die bei 286° unter Braunfärbung und Zersetzung schmelzen. Nachfolgende Umkrystallisation aus 110 ccm Eisessig erhöht den Schmelzpunkt auf 288°. Nochmalige Umkrystallisation aus 140 ccm Tetralin zeitigt leuchtend gelbe, sehr kleine Nadeln vom gleichen Schmelzpunkt.

0,2272 g Subst.: 8,5 ccm N (20°, 750 mm).

$C_{20}H_{19}O_4N$ Ber. N 4,36 Gef. N 4,30

0,6386 g Subst.: 19,7 ccm n/10-NaOH. Ber. 19,57.

Die Säure löst sich leicht in heißem Nitrobenzol, schwer in Methyl-, Äthyl- und Amylalkohol, Eisessig, Schwefelkohlenstoff, Xylol, Chlorbenzol und Tetralin, fast nicht in Äther, Chloroform, Petroläther, Benzin, Benzol, Toluol und Wasser. — Die Substanz löst sich schwer in konz. Salzsäure, leicht in konz. Schwefelsäure und Salpetersäure, schwer in 2 n/1-Mineralsäuren. Aus verdünnter Salpetersäure kommen gelbe, meist büschelförmig angeordnete Nadeln.

Auf Zusatz von Lösungen der Salze von Li, Be, Al, V, Cr, Fe, Ni, Ru, Rh und Ba zu einer 1 prozent. Lösung des Natriumsalzes dieser Säure entstehen gelb gefärbte, krystallinische Niederschläge. Bei Zugabe von Lösungen der Salze von Mg, Ca, Mn, Co, Cu, Zn, Sr, Ag, Cd, Au, Hg, Ce und Pb bilden sich meist undeutlich krystallisierte Fällungen.

