

Zur Kenntnis der Perkinschen Synthese
und
Über die Einwirkung
von Nitrosylchlorid auf Isodiazotate

Von der Technischen Hochschule der Freien Stadt Danzig
zur Erlangung der Würde eines Doktor-Ingenieurs
genehmigte

Dissertation

Vorgelegt von

Dipl.-Ing. Walter Kreutzmann
aus Stuttgart

Referent: Prof. Dr. A. Butenandt
Korreferent: Priv.-Doz. Dr. E. Müller
Tag der Promotion: 9. Dezember 1933

1 9 3 5

II 38804



Sonderdruck aus „Liebigs Annalen“
Band 515, Heft 2

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig

15/35

B-ka GPG

Z/G-1220/57

Zur Kenntnis der Perkinsehen Synthese

Meiner lieben Mutter

Zur Kenntnis der Perkinschen Synthese.

In der ersten Mitteilung¹⁾ hat der eine von uns zeigen können, daß in dem speziellen Fall der Kondensation von Homophtalsäure-anhydrid mit Benzaldehyd ein Einblick in den Reaktionsverlauf der nach ihrem Entdecker Perkin genannten Synthesen zu erhalten war. Es gelang nämlich, das Homophtalsäureanhydrid durch Umsatz mit Triphenylmethylnatrium in ein stabiles Säureanhydrid-enolat überzuführen, das ohne Anwendung weiterer Kondensationsmittel bei Zimmertemperatur glatt mit Benzaldehyd zur Umsetzung zu bringen war. Weiterhin hatte sich herausgestellt, daß in diesem Falle auch die als Zwischenprodukt entstehende Oxyverbindung in Form des δ -Lactons sich gewinnen ließ. Aus diesen Beobachtungen wurde damals der Schluß gezogen, daß die Perkin-Synthese offenbar ein *Spezialfall der viel allgemeineren Aldolkondensation* ist, und daß zu dieser Art von Kondensationsreaktionen ein reaktionsfähiges Carbonyl der einen und ein enolisationsfähiges Carbonyl der andern Komponente notwendig ist.

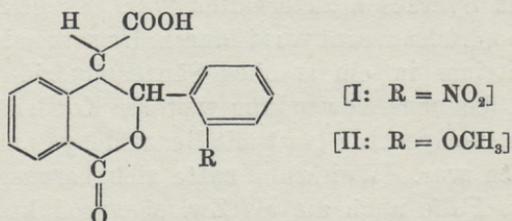
Im Hinblick auf die besondere Bedeutung, die den *Aldolkondensationen* in der synthetischen organischen Chemie zukommt, schien es uns erforderlich, die am Homophtalsäure-anhydrid gewonnenen Erkenntnisse durch Verbreiterung der experimentellen Basis zu sichern und zu vertiefen. Da in der letzten Zeit einige theoretische Arbeiten über den Mechanismus der Esterkondensationen²⁾ erschienen sind,

¹⁾ E. Müller, A. 491, 251 (1931).

²⁾ G. W. Tschelinzew, B. 67, 955 (1934); K. Bodendorf, ebenda 1339 und H. Scheibler ebenda 1341.

der nach unserer Ansicht eng mit dem Reaktionsverlauf der Perkinschen Synthese zusammenhängt, wollen wir das von uns in den letzten Jahren gesammelte Material veröffentlichen¹⁾.

Wir stellten uns zunächst die Aufgabe, durch Variation der aldehydischen Komponente zu zeigen, daß die Kondensation des Homophtalsäureanhydrid-enolats nicht auf den Benzaldehyd allein beschränkt ist, sondern sich auch mit substituierten aromatischen Aldehyden durchführen läßt. Zur Umsetzung gelangten der o-Nitro-, der o-Methoxy- und der p-Dimethylamino-benzaldehyd. In jedem Falle entstanden bei der wie früher²⁾ durchgeführten Kondensation ganz analoge Stoffe (I, II), wie sie die Reaktion des Benzaldehyds mit demselben Anhydrid-enolat ergeben hatte.



Die Konstitutionsaufklärung dieser Verbindungen wurde, wie im Falle des Benzaldehyds ausführlich angegeben, durchgeführt.

Bemerkenswert ist, daß die Ausbeuten der entstehenden Lactone in charakteristischer Weise abgestuft sind:

Aldehyd	Einwirkungs- dauer (Tage)	Ausbeute %
Benzaldehyd ³⁾	5	85
o-Nitrobenzaldehyd	5	83
o-Methoxybenzaldehyd	5	55
p-Dimethylamino-benzaldehyd	17	17

Der o-Nitrobenzaldehyd, der bekanntlich sehr zu Aldolkondensationen neigt, gibt fast die gleiche Ausbeute wie

¹⁾ Dipl.-Arbeit von Heinz Gawlick, Danzig 1932; Dipl.-Arbeit von Anna Neuber, Danzig 1933; Dissertation von W. Kreutzmann, Danzig 1933, bisher nicht veröffentlicht.

²⁾ a. a. O.

³⁾ a. a. O. S. 262.

der Benzaldehyd, wohingegen der p-Dimethylamino-benzaldehyd sogar bei 3-mal so langer Einwirkungsdauer nur 17 Proc. Reaktionsprodukt liefert. Gerade der letzte Fall ist insofern von besonderer Bedeutung, als Kalnin¹⁾ die Ansicht vertritt, daß der p-Dimethylamino-benzaldehyd wegen der Unbeweglichkeit des Aldehydwasserstoffatoms *nicht* mit Säureanhydriden in Reaktion treten kann. Die *Reaktion des Homophtalsäureanhydrid-enolats mit Benzaldehyd ist also kein Einzelfall*, sondern hat in gleicher Weise mit andern aromatischen Aldehyden statt, wobei die Ausbeuten von der Reaktionsfähigkeit des Carbonyls der aldehydischen Komponente abhängig sind.

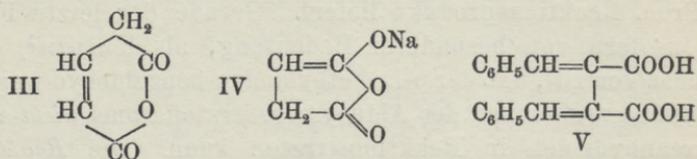
Ist der von uns angegebene Reaktionsverlauf richtig, so sollten die Kondensationen auch bei *Anwendung anderer Anhydride* in gleicher Weise statthaben.

Die Wahl geeigneter Ausgangsstoffe stieß auf erhebliche experimentelle Schwierigkeiten. Wie wir schon in der ersten Mitteilung darlegten, ist das einfachste Anhydrid, das Essigsäureanhydrid, nicht geeignet zur Überführung in das Enolat. Auch das *Oxymaleinsäureanhydrid* gab zwar als Pyridinsalz in Pyridin gelöst mit Benzaldehyd eine Kondensation, aber die entstandenen Produkte waren von sehr unerfreulicher Beschaffenheit. Wir stellten daher das aliphatische Analogon zum Homophtalsäureanhydrid, das *Glutaconsäureanhydrid* (III), dar. Man erhält durch seinen Umsatz mit Triphenylmethylnatrium das Enolat, aber die Produkte der leicht eintretenden Kondensation mit Benzaldehyd ließ sich nicht in krystalliner Form abscheiden, so daß auf eine nähere Untersuchung verzichtet wurde.

Ein zur Prüfung der dargelegten Verhältnisse geeignetes Anhydrid fanden wir im *Bernsteinsäureanhydrid*, das leicht mit Triphenylmethylnatrium in das *Enolat* übergeführt werden kann. Die Natriumverbindung enthält auf 1 Mol Bernsteinsäureanhydrid 1 Atom Na und liefert bei der Zersetzung mit Eisessig die entsprechende Menge reines Bernsteinsäureanhydrid zurück. Danach muß das Enolat die Struktur IV haben. Dieses Anhydrid-enolat läßt sich bei längerem Schütteln bei Zimmertemperatur mit Benzaldehyd zur Kondensation bringen. Der entstehende Stoff ist nach Verseifung des entstehenden Anhydrids *Dibenzyliden-bern-*

¹⁾ Helv. 11, 997 (1928).

steinsäure (V), nachgewiesen durch Analyse, Eigenschaften und Mischschmelzpunkt seines Dimethylesters. Damit ist



die Umsetzungsfähigkeit des Bernsteinsäureanhydrid-enolats mit Benzaldehyd unter unsern Versuchsbedingungen erwiesen. Offen bleibt jedoch die Struktur des Anhydrid-enolats, da außer der oben gegebenen Formel eines Mono-enolats auch die einer Molekülverbindung aus Dienolat und Anhydrid in Betracht zu ziehen ist. Wir möchten jedoch der obigen Formulierung als Mono-enolat den Vorzug geben¹⁾.

Weitere Versuche zur Darstellung und Umsetzung der Säureanhydrid-enolate haben wir nicht unternommen. Denn aus dem Mitgeteilten ergibt sich, daß bei richtiger Wahl der Versuchsbedingungen und der Ausgangsstoffe es *möglich ist, reine Anhydrid-enolate herzustellen und sie unter milden Bedingungen mit Aldehyden zu kondensieren.*

Zur Vertiefung der gewonnenen Erkenntnisse wurden nun *andere, der Tautomerie fähige Carbonylverbindungen* auf ihr Verhalten gegen Benzaldehyd unter unsern Versuchsbedingungen untersucht.

Wir wandten uns zunächst der Untersuchung des Essigesters zu. Die Bildung des *Essigester-enolats* (VI) aus Essigester und Triphenylmethylnatrium war schon früher von Schlenk²⁾ festgestellt worden. Wir haben das entstehende,

¹⁾ Das würde besagen, daß die Kondensation zuerst zu dem Monobenzyliden-bernsteinsäureanhydrid führt, das sich durch noch vorhandenes Bernsteinsäureanhydrid-enolat in das entsprechende Enolat überführen läßt. Dieses Enolat gibt nun zum Auftreten von Dibenzyliden-bernsteinsäure Anlaß. Mit NaOC_2H_5 entsteht beim Arbeiten in ätherischer, auf 0° gekühlter Lösung ebenfalls Dibenzalbernsteinsäure, was Stobbe festgestellt hat [B. 59, 265 (1926)].

²⁾ Houben-Weyl, Bd. IV, S. 974—975; vgl. auch H. Scheibler, B. 53, 399 (1920).

erfolgte lediglich eine Cannizzarorsche Umsetzung des Aldehyds. Auch das Enolat des *Diphenylacetaldehyds*¹⁾ sowie das Enolat des *Diphenyllessigsäurenitrils* traten *nicht* mit Benzaldehyd in Reaktion. Der Grund dafür dürfte nach allgemein chemischen Erfahrungen in einer sterischen Behinderung durch die beiden Phenylgruppen zu suchen sein. Daher wurde der Versuch unternommen, durch Ersatz der *Phenylgruppen* durch *Methyl* zu dem gewünschten Ziel zu gelangen.

Kondensationen entsprechender Verbindungen sind in der Literatur beschrieben. Swoboda und Fossek²⁾ sowie Reik³⁾ erhielten durch Einwirkung von alkoholischem Kali auf ein Gemisch vom *Isobutyraldehyd* und *Benzaldehyd* eine Glykolverbindung, der sie die folgende Konstitution zuschreiben: $C_6H_5CH(OH)-C(CH_3)_2-CH_2OH$. Dieser Stoff entsteht in ziemlich geringer Ausbeute neben anderen hochsiedenden, teils öligen, teils harzigen Substanzen⁴⁾. Ferner berichten Fittig und Jayne⁵⁾ sowie Fittig und Ott⁶⁾ über die Bildung der *Phenyl-oxypivalinsäure* $C_6H_5CH(OH)C(CH_3)_2COOH$ durch Erhitzen eines molekularen Gemisches von *Isobuttersäureanhydrid*, *isobuttersaurem Natrium* und *Benzaldehyd* auf dem Wasserbad. In der neueren Literatur beschreibt vor allem H. Scheibler⁷⁾ die Kondensation von *Isobuttersäureester* mit *Benzaldehyd* in Gegenwart von Natriumalkoholat bei Zimmertemperatur.

Auf Grund dieser Versuche war anzunehmen, daß bei der Kondensation der *Enolate* des Isobuttersäureesters, -anhydrids und Isobutyraldehyds mit Benzaldehyd die entsprechenden Reaktionsprodukte entstehen mußten. Die Enolate der letztgenannten Verbindungen konnten wir leicht durch Umsetzung mit $(C_6H_5)_3CNa$ gewinnen. *Die Kondensation der Enolate mit Benzaldehyd ließ sich aber in keinem Fall trotz mehrfacher Wiederholung der Versuche und Abänderungen der Reaktionsbedingungen erzielen.* Es wurden stets unverändertes Ausgangsmaterial und daneben in manchen Fällen als Reaktionsprodukte einer stattgefundenen Cannizzaroschen Reaktion Benzoesäure und Benzylalkohol gefunden. Wenn diese Enolate überhaupt reagieren, so hätte

¹⁾ Vgl. Schlenk, Hillemann u. Rodloff, A. 487, 137 (1931).

²⁾ M. 11, 384 (1890).

³⁾ M. 18, 598 (1897).

⁴⁾ Mit Natriumacetat entsteht nach Stritar ein Kondensationsprodukt aus 1 Mol Benzaldehyd und 2 Mol Isobutyraldehyd von nicht eindeutig aufgeklärter Konstitution; ebenda 20, 617 (1899).

⁵⁾ A. 216, 117 (1882). ⁶⁾ A. 227, 62 (1885). ⁷⁾ A. 445, 158 (1925).

dies unseres Erachtens unter unsern Versuchsbedingungen der Fall sein müssen. Denn wir sehen ja gerade gegenüber andern Enolisierungsmitteln in der Verwendung von $(C_6H_5)_3CNa$ zur Enolisierung den Vorteil, daß die Enolate sich praktisch quantitativ bilden und leicht in reiner Form isolieren lassen.

Zur Klärung des Sachverhalts arbeiteten wir einige Angaben der Literatur nach. Bei den Fittigschen Versuchen gingen wir von $\frac{1}{8}$ Mol Ausgangsmaterial aus (Fittig machte keinerlei Mengenangaben). In dem Teil des Reaktionsproduktes, das die gebildete Säure enthalten mußte, wurden nur Isobuttersäure und wenig Benzoesäure gefunden. Als nun der Scheiblersche Versuch nachgearbeitet wurde, konnte auch hierbei trotz genauer Einhaltung der angegebenen Bedingungen keine Umsetzung zur Phenyloxypivalinsäure festgestellt werden.

Mehrfache Wiederholungen dieses Versuches durch verschiedene Beobachter führten zu demselben Ergebnis. Es läßt sich daher mit Sicherheit sagen, daß diese Kondensationen, wenn sie überhaupt eintreten, viel schwieriger und mit weit aus geringerer Ausbeute verlaufen, als bei den oben dargelegten Verbindungen des Typus $CH_2(X)CO(Y)$.

Besonders überraschend waren unsere Versuchsergebnisse am *Malonester*. Da der Ester leicht die bekannten Kondensationen eingeht, war anzunehmen, daß das in üblicher Weise hergestellte Enolat sich mit Benzaldehyd glatt kondensiert. Es trat jedoch *keine* Kondensation ein, auch dann nicht, als wir bei höherer Temperatur (80°) arbeiteten. Wir überzeugten uns zunächst davon, daß Triphenylmethylnatrium mit Malonester das Ester-*mono*-enolat liefert¹⁾, aus dem der unveränderte Malonester zurückgewonnen werden kann. Da das reine Malonester-enolat, auch nach Zusätzen von Piperidin, Triäthylamin, Natriumacetat nicht mit Benzaldehyd reagiert, wird die Annahme eines Enols als reagierendem

¹⁾ Vgl. auch M. S. Dunn, C. E. Rodemann u. S. Lauritzen, Am. Soc. **54**, 4335 (1932).

Bestandteil bei diesen Malonesterkondensationen sehr unwahrscheinlich¹⁾.

Auf Grund unserer Versuche können wir die früher aufgestellte Theorie über den *Reaktionsmechanismus der Perkinschen Synthese* präzisieren und erweitern:

1. Die erste Bedingung für das Eintreten der untersuchten Aldolkondensationen ist ohne Zweifel die Bildung des Enols oder Enolats²⁾.

Als zweite reagierende Komponente kommt im allgemeinen ein reaktionsfähiges Carbonyl, also eine Gruppe mit hohem Dipolmoment in Betracht³⁾.

2. In der zweiten Phase der Reaktion findet die Bildung des Kondensationsproduktes aus dem Enolat und der andern Komponente statt. Da aber über diesen Vorgang noch keine experimentellen Ergebnisse vorliegen, sehen wir von einer weitergehenden Formulierung ab⁴⁾.

Das Enolat muß, wie unsere Versuche zeigen, eine der obigen Formel entsprechende Konstitution besitzen. Wie vorsichtig man aber bei Verallgemeinerungen sein muß, zeigt das Beispiel des Malonesters. Da das reine Enolat in diesem Falle nicht mit Benzaldehyd in Reaktion zu bringen ist, braucht hier die Kondensation unter der Wirkung von Mitteln wie Pyridin, Diäthylamin usw. nicht über das Enol zu gehen. Andererseits kann in diesem Fall kein Gleichgewicht: Metall-

¹⁾ Vgl. hierzu die Theorie von Diltthey über den Verlauf der Kondensationen von Dibenzylketon oder Desoxybenzoin mit Benzaldehyd unter der Einwirkung von Anilin oder Piperidin. J. pr. [2] **130**, 147 (1931); **133**, 219 (1932).

²⁾ Den meist angewandten Kondensationsmitteln (sauren wie alkalischen) wird in erster Linie die Erhöhung der Einstellungsgeschwindigkeit des Gleichgewichts Keto-Enol zufallen.

³⁾ Anstelle von —C=O kann auch eine Azomethingruppe treten; vgl. Kalnin a. a. O. oder eine Äthylenoxydgruppe.

⁴⁾ Die Theorie von Bodendorf (a. a. O.) ist zwar sehr plausibel. Solange aber nicht der experimentelle Nachweis für die Existenz einer „Vorverbindung“ oder eines Cyclohalbacetals erbracht ist, möchten wir uns durchaus der solchen formalen Konstruktionen abgeneigten Ansicht von W. Hückel anschließen. Vgl. W. Hückel, Theoret. Grundlagen der Organischen Chemie, Band I, 2. Auflage, S. 223.

organische Form \rightleftharpoons Enolat, wie es W. Hückel¹⁾ darstellt, vorliegen, da nach allen Erfahrungen metallorganische Verbindungen leicht mit aromatischen Aldehyden in Reaktion treten.

Zusammenfassend können wir sagen, daß in den von uns untersuchten Fällen die Aldolkondensationen zweifelsfrei über den Weg der primären Enolatbildung verlaufen. Eine sichere Übertragung auf nicht untersuchte Substanzen ist aber, wie das Beispiel des Malonesters zeigt, nur bei solchen Stoffen zugänglich, die in ihrem strukturellen Aufbau den untersuchten Verbindungen *sehr ähnlich* sind. *Um allgemeine gültige Gesetzmäßigkeiten zu finden, bleibt daher nur die Untersuchung jedes einzelnen Falles übrig.*

Der *Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft* danken wir ergebenst für die Gewährung eines Sachkredits.

Versuchsteil²⁾.

Umsetzung des Homophtalsäureanhydrid-enolats mit Nitrobenzaldehyd (G.)

Zu einer ätherischen Triphenylmethylnatriumlösung wird die berechnete Menge Homophtalsäureanhydrid (3 g) in benzolischer Lösung langsam unter Schütteln hinzugegeben, bis gerade Entfärbung eingetreten ist. Ein Überschuß von Anhydrid ist zu vermeiden, da die bei der Aufarbeitung entstehende Homophtalsäure die Reinigung des Kondensationsproduktes erschwert. Es fällt sofort das bekannte gelbe Enolat des Homophtalsäureanhydrids aus. Zu dem Enolat gibt man das 3-fache der berechneten Menge Aldehyd, in Benzol gelöst, und schüttelt die Röhre nach dem Zuschmelzen 3 Tage auf der Maschine. Danach wird 4—5-mal mit je 20 ccm H₂O ausgeschüttelt, wobei das Kondensationsprodukt als Natriumsalz der Lactoncarbonsäure in die wäßrige Lösung geht. Die Lösung wird auf 800 ccm verdünnt, auf 0° abgekühlt und mit 2 n-H₂SO₄ tropfenweise angesäuert, bis die Säure ausgefällt ist. Man erhält ein schwach gelbliches Pulver. Bei höherer Temperatur oder zu raschem Ausfällen bekommt man ein Harz, das durch Lösen in Methylalkohol und Fällen mit Petroläther, allerdings unter Substanzverlust, fest wird. Rohausbeute: 5 g, das sind 83 Proc. auf die Anhydridmenge berechnet. Die Substanz wird in

¹⁾ a. a. O. S. 188, 206, 217 ff.

²⁾ Der Anteil der einzelnen Bearbeiter ist mit G. (Gawlick), Kr. (Kreutzmann) und N. (Neuber) gekennzeichnet.

Aceton gelöst, in der Kälte 2-mal mit Tierkohle geschüttelt¹⁾ und mit Wasser gefällt. Nach 3-maligem Umfällen liegt der Schmelzpunkt konstant bei 178°. Der Stoff (I) krystallisiert in dicken Prismen und ist leicht löslich in Alkohol, Aceton; Eisessig, Essigester, Chloroform, schwer löslich in Benzol und Äther.

0,0380, 0,0318 g Subst.: für 1 COOH berechnet: 1,22 ccm $\frac{n}{10}$ -NaOH; 1,02 ccm $\frac{n}{10}$ -NaOH. Gef. 1,26, 1,05.

Gibt man zu den kalt austitrierten Lösungen noch einen Überschuß von NaOH und läßt 1 Stunde bei Zimmertemperatur stehen, so wird der Lactonring aufgespalten und man erhält beim Zurücktitrieren mit $\frac{n}{10}$ -HCl Werte für 2 COOH-Gruppen. Für 2 COOH ber. 2,44, 2,02; gef. 2,50, 2,05 ccm $\frac{n}{10}$ -NaOH.

Die Lactoncarbonsäure verharzt sehr leicht bei der Aufarbeitung. Zur Analyse wurde daher der gut krystallisierende *Methylester* durch Methylieren mit Diazomethan hergestellt. Aus viel Methylalkohol umkrystallisiert, schmilzt er bei 163,5°. Längliche Prismen, löslich in Alkohol, Aceton, schwer löslich in Benzol und Äther.

0,1600 g Subst.: 0,3655 g CO₂, 0,0595 g H₂O. — 0,1873 g Subst.: 6,4 ccm N (18,5°, 763 mm). — 0,0486, 0,0588 g Subst.: 9,14, 9,67 ccm $\frac{n}{10}$ -Na₂S₂O₃ [nach Vieböck u. Schwabach²⁾].

C ₁₇ H ₁₃ O ₆ N	Ber. C 62,40	H 3,97	N 4,28	OCH ₃ 9,48
	Gef. „ 62,30	„ 4,16	„ 4,11	„ 9,72, 9,85.

0,1694 g Subst.: 12,4 g Aceton; $\Delta t = 0,073^\circ$.

Ber. Mol.-Gew. 327 Gef. Mol.-Gew. 324.

Umsetzung des Homophthalsäureanhydrid-enolats mit o-Methoxy-benzaldehyd

Die Umsetzung des Enolats mit dem Aldehyd wurde wie oben beschrieben durchgeführt. Die Reinigung der entstandenen Lactoncarbonsäure (II) gestaltet sich hier leichter, da das Rohprodukt (3 g = 55 Proc. d. Th.) schon nach 2-maligem Umfällen aus Aceton-Wasser (Schütteln mit Tierkohle) in farblosen, mikroskopisch sichtbaren Kryställchen erhalten wird. Schmelzpt. 186,5° unter Zers.

0,2119, 0,1168 g Subst.: Ber. 1 COOH 4,09, 3,92 ccm $\frac{n}{10}$ -NaOH.
Gef. „ 4,04, 3,90 „ „

Die Aufspaltung des Lactons durch überschüssige Lauge erfolgt hier erst nach 2-stündigem Stehen mit einem großen Überschuß an NaOH.

• Ber. 2 COOH 5,29 ccm $\frac{n}{10}$ -NaOH Gef. 2 COOH 5,27 ccm $\frac{n}{10}$ -NaOH.

¹⁾ Längeres Schütteln mit Tierkohle ist zu vermeiden, da hierdurch erhebliche Substanzverluste durch Adsorption entstehen.

²⁾ B. 63, 2818 (1930).

0,1300 g Subst.: 0,3247 g CO₂, 0,0541 g H₂O.
 C₁₇H₁₄O₅ Ber. C 68,45 H 4,70 Gef. C 68,1 H 4,7.

0,1418 g Subst.: 11,5 g Aceton: Δt = 0,072°.
 Ber. Mol.-Gew. 298 Gef. Mol.-Gew. 290.

Methylierung mit Diazomethan: 1 g Säure gibt 0,9 g Ester, der nach 2-maligem Umkrystallisieren aus Methylalkohol rein ist und bei 104,5° schmilzt.

0,0397 g Subst.: 15,43 ccm ⁿ/₁₀-N₂S₂O₃.
 Ber. OCH₃ 19,9 Gef. OCH₃ 20,1.

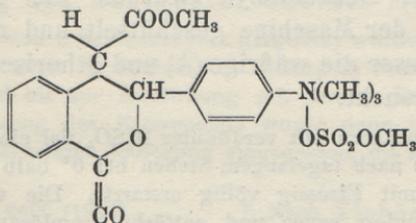
Umsetzung des Homophtalsäureanhydrid-enolats mit p-Dimethylaminobenzaldehyd

Die Umsetzung erfolgte wie üblich mit 3 g Anhydrid und der 3-fachen Menge Aldehyd. Wegen der geringen Ausbeuten muß die Schütteldauer auf mindestens 15 Tage (hier 17 Tage) ausgedehnt werden. Die durch Ausschütteln gewonnene wäßrige Lösung des Reaktionsproduktes färbt sich wahrscheinlich infolge Autoxydation des nicht umgesetzten Aldehyds rot. Beim Ansäuern mit verdünnter H₂SO₄ fällt ein rotes Harz, das auf einer Tonplatte im Vakuumexsikkator getrocknet wird. Die Ausbeute beträgt 1 g = 17 Proc. Da alle Versuche, das Harz zu reinigen, scheiterten, wurde es sofort methyliert. Dabei fällt ein schwach grün gefärbtes Produkt an, das nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus wenig Methylalkohol in kleinen, farblosen Prismen vom Schmelzp. 228° (unter Rotfärbung) erhalten wird. Beim Umlösen ist zu beachten, daß der Stoff auch in Methylalkohol ziemlich leicht löslich ist. Ausfällen mit Wasser oder Petroläther führt sofort zur Verharzung. Die Substanz enthält Schwefel.

4,624 mg Subst.: 9,405 mg CO₂, 2,500 mg H₂O. — 3,128 mg Subst.:
 0,085 ccm N (21,5°, 754 mm). — 3,295 mg Subst.: 4,775 mg AgJ.

C₂₁H₂₇O₈NS Ber. C 55,88 H 5,54 N 3,13 OCH₃ 20,6
 Gef. „ 55,5 „ 6,0 „ 3,1 „ 19,2.

Schwefel wurde nur qualitativ nachgewiesen. Nach dem Analysenergebnis ist der Stoff ein Doppelsalz des Monoesters der Lacton-carbonsäure mit Methylschwefelsäure. Die Erklärung für seine Bildung



ist wohl darin zu suchen, daß beim Ausfällen der Lactoncarbon- säure aus ihrer wäßrigen Lösung durch verdünnte H_2SO_4 die basische $N(CH_3)_2$ -Gruppe ein schwefelsaures Salz gebildet hat, das bei der nach- folgenden Behandlung mit Diazomethan ebenfalls verestert worden ist.

Darstellung des Bernsteinsäureanhydrid- enolats (N.).

Beim Versetzen einer Triphenylmethylnatrium-Lösung mit der entsprechenden Menge in Benzol gelöstem Bernsteinsäureanhydrid tritt sofort Entfärbung ein unter Bildung eines gelblichen Niederschlags. Das Enolat wird nach dem Auswaschen mit Benzol und Äther in üb- licher Weise unter N_2 isoliert. Man erhält eine hellblau gefärbte Substanz.

0,1465, 0,1047 g Subst.: 0,0484, 0,0341 g Na_2SO_4 .

Ber. für das Di-enolat Na 31,94; für das Mono-enolat Na 18,8
Gef. Na 10,7, 10,6.

Wegen dieses viel zu niedrigen Na-Gehaltes wurde nochmals gründ- lich mit Benzol und Äther gewaschen.

0,1332, 0,1550 g Subst.: 0,0456, 0,0529 g Na_2SO_4 .

Gef. Na 11,06, 11,08.

Da sich ein Ätherat gebildet haben konnte, wurde auf Krystall äther geprüft, aber ohne Erfolg. Jetzt wurde die Substanz mit heißem reinem Paraldehyd unter N_2 gewaschen, wobei das Enolat farblos wurde.

0,0574 g Subst.: 0,0324 g Na_2SO_4 .

Ber. 1 Na 18,8 Gef. Na 18,1.

Aus 1,8 g dieses Enolats konnten nach Zersetzen mit Eisessig 1,5 g Anhydrid zurückerhalten werden.

Umsetzung des Bernsteinsäureanhydrid-enolats mit Benzaldehyd.

Zur Umsetzung gelangte das rohe, bei der Reaktion mit $(R)_3CNa$ anfallende Produkt. Nach dem Versetzen mit überschüssigem Benzaldehyd wurden die Röhren etwa 3 Wochen auf der Maschine geschüttelt und nach dem Zer- setzen mit Wasser die wäßrige (A) und ätherische (B) Lösung getrennt untersucht.

A. Beim Ansäuern mit verdünnter H_2SO_4 fiel ein braunes, öliges Produkt aus, das nach tagelangem Stehen bei 0° halb fest wurde und beim Anreiben mit Eisessig völlig erstarrte. Die wäßrige Lösung dieses Stoffes reagiert sauer und entfärbt Bromlösung. Durch Um-

krystallisieren wurde kein einheitliches Produkt gewonnen. Da Mono- und Dibenzyliden-bernsteinsäure in dem Reaktionsprodukt enthalten sein konnten, wurde die sehr verlustreiche Trennungsmethode dieser Säuregemische nach Stobbe¹⁾ angewandt. Die wäßrige Säurelösung wurde mit NaHCO_3 neutralisiert. Die Zersetzung der Na-Salze wurde mit verdünnter H_2SO_4 in 4 Fraktionen vorgenommen. Der dabei anfallende gelbe Niederschlag wurde ausgeäthert. Die letzten 3 Fraktionen lieferten einen hellgrünen, klebrigen, in Benzol löslichen Rückstand, der verworfen wurde. Die erste Fraktion gab ein grünes Pulver, Schmelzp. 180° , das nach mehrmaligem Waschen mit heißem Benzol farblos wurde und bei 198° unter Zers. schmolz. Nochmaliges Waschen mit H_2O lieferte 0,1 g Substanz vom Schmp. 204° .

0,0390 g Subst.: 2,55 ccm $\frac{n}{10}$ -NaOH. Ber. 2,54 ccm $\frac{n}{10}$ -NaOH.

4,688 mg Subst.: 12,330 mg CO_2 , 2,305 mg H_2O , 0,04 mg Rückstand.
 $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_4$ Ber. C 73,3 H 4,8 Gef. C 72,4 H 5,6.

Da die Säure nicht weiter gereinigt werden konnte, wurde sie mit Diazomethan in den Methylester übergeführt. Der Ester läßt sich gut aus Petroläther umkrystallisieren und schmilzt bei 116° .

4,938 mg Subst.: 13,475 mg CO_2 , 2,480 mg H_2O . — 0,0257 mg Subst.: 9,5 ccm $\frac{n}{10}$ - $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ²⁾.

$\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_4$ Ber. C 74,53 H 5,59 OCH_3 19,2
 Gef. „ 74,44 „ 5,58 „ 19,1.

Zur weiteren Identifizierung der Säure wurde die nach Stobbe dargestellte Dibenzyliden-bernsteinsäure verestert. Die Schmelzpunkte beider Stoffe stimmten überein.

B. Die übliche Aufarbeitung der ätherischen Lösung ergab die erwarteten Mengen Triphenylmethan neben etwas Triphenylmethylperoxyd.

Ein zweiter Ansatz mit Bernsteinsäureanhydrid-enolat wurde mit der auf ein Na berechneten Menge Benzaldehyd durchgeführt, wobei das ölige Reaktionsprodukt bereits durch Trocknen im Exsiccator fest wurde. Auch diesmal wurde (neben Bernsteinsäure) nur Dibenzyliden-bernsteinsäure in einer Ausbeute von 0,8 g reiner Substanz, Schmelzpunkt 206° unter Zers. gewonnen.

Umsetzung des Essigester-enolats mit Jod (G.).

Der Inhalt von 3 Schlenkröhren $[(\text{R})_3\text{CNa}]$ wurde in einen großen Schmidlinkolben unter N_2 filtriert, die Lösung in einer Kältemischung gut gekühlt und bis zur Entfärbung mit reinem Essigester versetzt (4,5 g). Die Lösung des Esterenolats wurde dann in eine ebenfalls stark gekühlte ätherische Jodlösung eingegossen, die auf 1 Mol. Enolat

¹⁾ Ber. 27, 2406 (1894).

²⁾ Nach Vieböck, a. a. O.

2 Mole Jod enthält. Abscheidung von Jodnatrium. Das überschüssige Jod wurde mit 1-proc. KOH in der Kälte entfernt. Nach der üblichen Aufarbeitung wurde der Rückstand i. V. fraktioniert und 3 g *Jodessigester*, Siedep._{12mm} 66°, 25 Proc. d. Th. erhalten. Der Ester wurde noch mit konz. HNO₃ verseift und die erhaltene Jodessigsäure durch Schmelzpunkt identifiziert.

Umsetzung des Essigester-enolats mit Benzaldehyd (Kr.).

Zu einer auf -15° abgekühlten ätherischen Lösung von (C₆H₅)₃CNa (Na-Gehalt 0,4 g) wurden 1,5 g Essigester zugesetzt. Es fiel das gallertartige Enolat des Essigesters zum Teil aus. Auf Zugabe von C₆H₅CHO (1,8 g) trat zunächst völlige Lösung des Niederschlags ein. Dann wurde 5 Stunden auf der Maschine geschüttelt und nun in üblicher Weise aufgearbeitet. Aus der wäßrigen Lösung wurden 0,5 g, aus dem Äther — nach Verseifung — 0,7 g *Zimtsäure* erhalten.

Umsetzung von Phenylessigsäure-methylester-enolat mit Benzaldehyd (Kr.).

Die Enolatbildung wurde in üblicher Weise durchgeführt. Das Enolat bleibt im Äther gelöst. Nach der Zugabe von Benzaldehyd wird auf der Maschine geschüttelt. Nach 14 Tagen wurde wie üblich aufgearbeitet. Nach dem Abdestillieren des Äthers erhält man ein Öl, aus dem durch Anreiben mit Methylalkohol ein Teil des Triphenylmethans und etwas Benzhydryltetraphenylmethan herausgeholt werden konnten. Die methylalkoholische Lösung wurde abgedampft und der Rückstand i. V. fraktioniert, wobei der überschüssige Phenylessigester und Triphenylmethan abgetrennt werden konnten. Die mittlere, zwischen 175—187° unter 14 mm siedende Fraktion wurde erneut destilliert; Siedep._{14mm} 182—185°, wobei ein rasch erstarrender Stoff übergang. Aus wenig Petroläther umgelöst, wurden einheitliche Krystalle vom Schmelzp. 76—77° erhalten.

4,864 mg Subst.: 14,430 mg CO₂, 2,610 mg H₂O.

C₁₆H₁₄O₂ Ber. C 80,67 H 5,88 Gef. C 80,9 H 6,0.

77 mg dieser Substanz wurden mit 200 mg KOH in 6 ccm 80-proc. Alkohols 1 Stunde rückfließend erhitzt. Beim Aufarbeiten erhielt man eine Säure vom Schmelzp. 172—173°, deren Schmelzpunkt mit *α-Phenylzimtsäure* keine Depression ergibt.

Umsetzungen des Benzylcyanid-natriums. (G.)

a) *Prüfung auf Selbstkondensation.* 2,5 g Benzylcyanid werden zu einer (R)₃CNa-Lösung gegeben (Entfärbung). Die Na-Verbindung bleibt im Äther gelöst. Dann wird mit verdünnter CH₃COOH zersetzt, wie

üblich aufgearbeitet und i. V. destilliert. Siedep._{14mm} 103°, 2,4 g eines farblosen Öles. Die Verseifung mit H₂SO₄ ergab 2,0 g reine Phenyl-essigsäure (M. F.). Der geringe Destillationsrückstand enthält keinen Stickstoff, Selbstkondensation tritt also nicht ein.

b) *Mit Acetylchlorid.* Bei der Umsetzung fällt zunächst die berechnete Menge NaCl an. Es wird durch Ausschütteln mit Wasser entfernt, der Äther getrocknet und verdampft und schließlich der Rückstand mit Petroläther behandelt. Dabei geht das (R)₃CH in Lösung. Die zurückbleibende Masse wird mit Alkohol ausgezogen. Nach mehrmaligem Umlösen aus Alkohol wird das bekannte Phenyl-acetyl-essigsäurenitril völlig rein erhalten. Schmelzp. 90°.

c) *Mit Benzaldehyd.* Nach Beendigung der Reaktion versetzt man die filtrierte ätherische Lösung mit verdünnter Essigsäure und arbeitet in üblicher Weise, am besten in der Kälte auf. Nach dem Verjagen des Äthers wird der Rückstand mehrfach mit kaltem Petroläther ausgezogen. Aus dem hinterbleibenden Anteil wird das Reaktionsprodukt durch Alkohol herausgelöst. Man erhält nach dem Umkrystallisieren 1,5 g = 35 Proc. *α-Phenylzimtsäurenitril* vom Schmelzp. 86°, nachgewiesen durch Mischschmelzpunkt.

Versuch der Umsetzung von Diphenylessigester-enolat mit Benzaldehyd (Kr.).

4 g Ester wurden in das Enolat verwandelt, das nach gründlichem Auswaschen mit Äther isoliert wurde. Da Versuche in der Kälte keine Reaktion ergeben hatten, wurde das Enolat in Benzol suspendiert und mit der doppelten der berechneten Menge Benzaldehyd versetzt und rückfließend gekocht. Nach 6—8-stündigem Kochen ging der überwiegende Teil des Enolats in Lösung. Nach 26-stündigem Erhitzen wurde wie üblich aufgearbeitet. Wir erhielten ein Öl, das durch Vakuumdestillation gereinigt wurde. Siedep._{9mm} 185—200°. Die Verseifung mit alkoholisch-wäßriger KOH ergab neben Diphenylessig-Benzoessäure und Benzylalkohol. Letzterer wurde mit p-Nitrobenzoylchlorid umgesetzt und der bei 83—84° schmelzende Ester durch Mischschmelzpunkt identifiziert.

Isobuttersäurederivate und Benzaldehyd. (Kr.)

a) *Isobuttersäureester-enolat.* Das ätherlösliche Enolat wurde in bekannter Weise dargestellt und die ätherische Lösung mit überschüssigem Benzaldehyd versetzt. Nach 4-tägigem Schütteln wurden bei der Aufarbeitung nur die Ausgangsstoffe wiedergewonnen.

b) *Isobutyraldehyd.* Das Enolat des Isobutyraldehyds fällt aus der ätherischen Lösung allmählich in weißen Flocken aus. Nach Zugabe von Benzaldehyd wurde 10 Tage geschüttelt. Die Aufarbeitung lieferte neben unverändertem Ausgangsmaterial geringe Mengen Benzoessäure und Benzylalkohol.

c) *Isobuttersäureanhydrid*. Das Di-enolat fällt als voluminöser gallertiger Niederschlag an. Es wurde nach 12-stündigem Stehen unter Stickstoff isoliert.

Na-Bestimmung: 0,2483, 0,3290 g Subst.: 0,1619, 0,2166 g Na_2SO_4 .

$\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_3\text{Na}_2$ Ber. Na 22,75 Gef. Na 21,12 21,32.

Das Reaktionsgemisch von Di-enolat und Benzaldehyd wurde 5 Tage auf der Maschine geschüttelt und dann aufgearbeitet, wobei keine Reaktion festgestellt wurde. Auch die in siedendem Benzol durchgeführte Umsetzung ergab kein anderes Resultat. Phenyloxy-pivalinsäure oder ihr Ester wurden nicht gefunden.

Kondensationsversuch nach Fittig¹⁾.

Ein Gemisch von 20 g Isobuttersäureanhydrid, 13,4 g Benzaldehyd- und 13,9 g isobuttersaurem Natrium wurden 7 Stunden im Wasserbad erhitzt, mit Natriumbicarbonatlösung neutralisiert und ausgeäthert. Im Wasser waren nur Isobuttersäure und wenig Benzoesäure enthalten. Mehrfache Wiederholung des Versuches änderte nichts an diesem Ergebnis.

Kondensationsversuch nach Scheibler²⁾.

Der Versuch wurde entsprechend den Angaben von Scheibler durchgeführt. Weder in der wäßrigen Lösung noch im Äther wurde Phenyloxy-pivalinsäure oder -ester gefunden. Es wurde dann versucht, die Reaktion mit überschüssigem Natriumäthylat durchzuführen. 2,2 g Na wurden in 75 cem Alkohol gelöst und mit einem Gemisch von 5,8 g Isobuttersäureester und 5,3 g Benzaldehyd versetzt. Nach kurzem Stehen entstand ein fester Krystallbrei, der nach 24-stündigem Stehen noch 2 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt wurde. Die Aufarbeitung wurde in der von Scheibler angegebenen Weise ausgeführt. Neben unverändertem Ausgangsmaterial wurden Benzoesäure und Benzylalkohol gefunden.

Umsetzung von Malonester-enolat mit Benzaldehyd.

Beim Umsatz entsprechender Mengen R_3CNa und Malonester entsteht das gallertige Malonester-monoenolat, aus dem durch Zersetzen mit Wasser unveränderter Ester (etwa 80 Proc.) wiedergewonnen werden konnte.

Sowohl beim Schütteln des Enolats mit Benzaldehyd bei Zimmer-temperatur, wie auch beim Erhitzen der Komponenten in benzolischer Lösung trat keine Reaktion ein. Zugabe von geringen Mengen Piperidin, Triäthylamin oder Natriumacetat zu dem in Äther suspendierten Enolat hatte keinerlei Wirkung.

¹⁾ A. 216, 117 (1882); 227, 62 (1885).

²⁾ A. 445, 158 (1925).

Über die Einwirkung von Nitrosylchlorid auf Isodiazotate¹⁾.

In dem Lösungsgleichgewicht einer freien Diazoverbindung tritt, wie schon häufig zum Ausdruck gekommen ist, neben der wohl reaktionsfähigeren Diazoform die Form des Nitrosoanilins auf, wenn sie auch in reinem Zustand bisher nicht faßbar war.

Die isolierbaren Diazohydrate $R-N=N-OH$ werden aus Antidiazotaten durch Säuren gebildet²⁾. Sie sind zwar sehr unbeständig, erwiesen sich aber bei der Reaktion mit Phosphorchloriden, Acetylchlorid, Phenylisocyanat, sowie bei der direkten Salzbildung mit trockenem Ammoniak³⁾ aller Wahrscheinlichkeit nach als echte Säuren.

Die primären Nitrosamine entstehen aus den Antidiazohydraten. Und zwar isomerisieren sich letztere langsam meist schon im festen Zustand, sehr rasch z. B. in Benzol- oder Chloroformlösung⁴⁾ zu den Nitrosaminen. Abgesehen von dem Unterschied in der Farbe — Antidiazohydrate sind farblos, Nitrosamine gelb — sind diese Lösungen indifferent gegen die auf Antidiazohydrate wirkenden Reagentien.

Die Nitrososäureanilide schließlich, die aus Säureaniliden durch Nitrosierung⁵⁾ und aus Diazotaten und Säurechloriden⁶⁾ entstehen, sind wohl zweifellos ebenfalls echte Nitrosoverbindungen.

Es ist somit an sich kein Grund vorhanden, warum einem Mononitrosoanilin C_6H_5NHNO nicht auch ein Dinitrosoanilin $C_6H_5 \cdot N \begin{matrix} \swarrow NO \\ \searrow NO \end{matrix}$ entsprechen sollte, da ja der die Tautomerie bedingende Wasserstoff ersetzt ist und diese Verbindung somit stabiler sein könnte. Eine solche Verbindung würde die Möglichkeit interessanter Synthesen bieten.

¹⁾ Ausgeführt unter der Leitung von A. Wohl.

²⁾ Hantzsch u. Pohl, B. 35, 2964 (1902); 45, 3036 (1912).

³⁾ Hantzsch u. Dollfus, B. 35, 226 (1902).

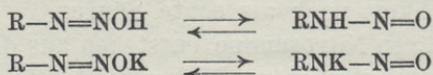
⁴⁾ Hantzsch u. Pohl, a. a. O.

⁵⁾ O. Fischer, B. 9, 463 (1876); 10, 959 (1877).

⁶⁾ v. Pechmann, B. 27, 656 (1894); Bamberger, B. 27, 915 (1894).

Um zu einem solchen Dinitrosamin zu gelangen, waren zunächst Versuche angestellt worden, diesen Stoff durch Einwirkung von Nitrosylchlorid auf aromatische Amine zu erhalten, die jedoch zu keinem Erfolge führten¹⁾. In Fortführung dieses Gedankens erschien es möglich, vielleicht durch Anwendung der Isodiazotate, deren Kalium- und Natriumverbindungen bekanntlich leicht zugängliche und ziemlich beständige Körper sind, zu dem erwünschten Ziel zu gelangen.

Als Voraussetzung müßte natürlich angenommen werden, daß die Kalium-anti-diazotate analog der freien Diazosäure in einem tautomeren Gleichgewicht von Nitrosamin- und Aciform vorliegen:



oder aber, daß das aus der Aciform R-N=N-OK — diese Konstitution ist für die Metallsalze²⁾ mit größter Bestimmtheit anzunehmen — erhaltene R-N=N-O-N=O sich zum stabileren Dinitrosamin umlagert.

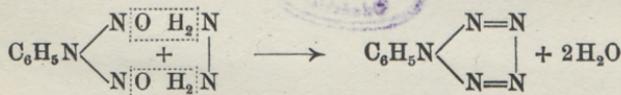
Bei den angestellten Versuchen, die infolge des flüchtigen Charakters des Nitrosylchlorids und der unbekanntenen Beständigkeit der Reaktionsprodukte am besten bei Temperaturen unter Null Grad stattfinden mußten, ergab es sich, daß bei guter Kühlung, beim Arbeiten in einem passenden Lösungsmittel in der Tat irgendein Zwischenprodukt entsteht, aus dem sich noch kein Stickstoff abgespalten hat; denn beim langsamen Zugeben des fein gepulverten Diazotats zur gut gekühlten ätherischen Nitrosylchloridlösung trat keine bemerkenswerte Gasentwicklung auf. Daß aber andererseits bei der Einwirkung des Nitrosylchlorids die Bildung von KCl erfolgte, ergibt sich aus der Bestimmung des Chlorgehalts des nach dem Filtrieren der Ätherlösung verbliebenen Rückstands, der nach dem Auswaschen mit Äther in Wasser gelöst wurde und in dem die angewandte

¹⁾ Mündl. Mitt. von Herrn Geh. Rat Wohl.

²⁾ Karrer, Lehrb. d. Org. Chemie S. 459, Leipzig 1930.

Cl-Menge quantitativ wieder gefunden wurde. Es gelang jedoch nicht, diesen in Lösung bei tiefer Temperatur anscheinend beständigen Körper, der noch keinen Stickstoff abgespalten hatte, zu isolieren, denn beim Absaugen des Lösungsmittels selbst bei einer Temperatur von -21° hinterblieben nur braune Harze. Es konnte beobachtet werden, wie der Stoff beim Verdunsten des Lösungsmittels unter Gasentwicklung sich zersetzte. Dagegen fiel, wenn die Lösung nach dem Filtrieren stehen blieb und das Lösungsmittel nicht abgesaugt wurde, beim langsamen Ansteigen der Temperatur unter Gasentwicklung ein gelber Körper aus, der explosiven Charakter hatte, aber nicht näher untersucht wurde.

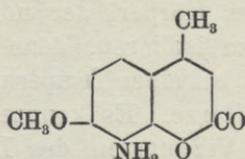
Da eine Isolierung dieser vielleicht erhaltenen Dinitrosaminverbindung aus den angeführten Gründen also nicht möglich war, wurde nun zu der gelbgrün gefärbten Reaktionslösung, ohne dieselbe von gebildetem KCl abzufiltrieren, eine vorgekühlte Lösung von Hydrazinhydrat in Alkohol zugegeben, in der Erwartung, durch eine sofortige Kondensation einen vielleicht besser isolierbaren Körper zu erhalten. Es wäre dies ein Fünfring aus 5 Stickstoffatomen, das Phenyl-pentazol gewesen:



Die vorher gelbgrüne Lösung färbte sich unter geringer Gasentwicklung beim Zugeben des Hydrazinhydrats rot. Aber auch hier zersetzte sich das erhaltene Produkt beim Absaugen des Lösungsmittels unter lebhafter Gasentwicklung. Eine Isolierung des erhaltenen Reaktionsprodukts durch Extraktion mit Petroläther, Ligroin oder einem anderen Lösungsmittel gelang nicht.

Diese Versuche waren mit den Antidiazotaten des Anilins, p-Nitranilins und p-Bromanilins durchgeführt worden. Schließlich wurde noch eine komplizierter gebaute Verbindung untersucht.

Nach einer Angabe v. Pechmanns¹⁾ bildet der 3-Amido- β -methylumbelliferon-methyläther eine Diazolösung, die



selbst bei 8-stündigem Kochen beständig ist. Als jedoch diese Verbindung durch Methylierung des 3-Nitro- β -methylumbelliferons in den entsprechenden Methyläther übergeführt werden sollte, waren die Ausbeuten trotz Variierens der Darstellungsmethoden — Methyljodid, Dimethylsulfat oder Diazomethan — so schlecht, daß weitere Versuche, zu einem solchen beständigen Antidiazotat zu gelangen, eingestellt werden mußten.

¹⁾ v. Pechmann, B. 34, 671 (1901).



Lebenslauf

Ich, Walter Kreutzmann, wurde am 7. August 1909 als Sohn des 1917 gefallenen Kaufmanns Wilhelm Kreutzmann in Stuttgart geboren. Dasselbst besuchte ich das Karls-gymnasium, an dem ich Ostern 1927 die Reifeprüfung ablegte. Im S.-S. 1927 begann ich mit dem Studium der Chemie zunächst an der Technischen Hochschule Stuttgart und dann ab W.-S. 29/30 an der Technischen Hochschule Danzig. In Danzig legte ich im April 1932 meine Diplomhauptprüfung ab. Im S.-S. 1932 doktorierte ich im Phys.-chem. Institut der Technischen Hochschule Stuttgart bei Prof. Grube. Zum 1. November 1932 trat ich eine Stelle als Vorlesungsassistent bei Herrn Geheimrat A. Wohl im Org.-chem. Institut der Danziger Hochschule an und bin seit dieser Zeit mit der Abfassung vorliegender Arbeiten beschäftigt.

Tag der mündlichen Prüfung: 2. Dezember. 1933.

Herrn Priv.-Doz. Dr. E. Müller und Herrn Geheimrat A. Wohl, die mir die Anregung zu vorliegenden Arbeiten gaben und sie in jeder Weise förderten, spreche ich meinen besten Dank aus.



38804

Lebenslauf

Ich, Walter Krausmann, wurde am 7. August 1908 als Sohn des 1917 verstorbenen Kaufmanns Wilhelm Krausmann in Stuttgart geboren. Nachbest besuchte ich das Kaiser-Königliche Gymnasium, an dem ich Ostern 1927 die Hochschulreife erlangte. Im S.-S. 1927 begann ich mit dem Studium der Chemie zunächst an der Technischen Hochschule Stuttgart und dann ab W.-S. 29/30 an der Technischen Hochschule Danzig. In Danzig legte ich im April 1932 meine Diplomprüfung ab. Im S.-S. 1932 absolvierte ich im Phys.-chem. Institut der Technischen Hochschule Stuttgart bei Prof. Gruber, Xant. I. November 1932 trat ich eine Stelle als Vorlesungsassistent bei Herrn Geheimrat A. Wohl im Org.-chem. Institut der Danziger Hochschule an und bin seit dieser Zeit mit der Abfassung vorliegender Arbeiten beschäftigt.

Tag der mündlichen Prüfung: 2. Dezember 1933.

Herrn Priv.-Doc. Dr. E. Müller und Herrn Geheimrat A. Wohl, die mir die Anregung zu vorliegenden Arbeiten gaben und sie in jeder Weise förderten, spreche ich meinen besten Dank aus.