

Prof. Sommer

Über eine neue Methode zur Einführung von Stick- stoff in organische Carbonylverbindungen.

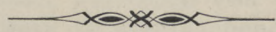
Von der Technischen Hochschule der Freien
Stadt Danzig zur Erlangung der Würde eines
Doktor-Ingenieurs genehmigte Dissertation

vorgelegt von

Kurt Briesewitz.

Referent: Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. A. Wohl.
Korreferent: Prof. Dr. H. v. Wartenberg.

Tag der Promotion: 29. Juni 1926.



Heidelberg
Buch- und Akzidenzdruckerei Albert Hellmuth
Brückenstrasse 8

1926.

II 38806

Es ist mir freudige Pflicht, Herrn Prof. K. F. Schmidt für seine lebenswürdige Bereitwilligkeit, mich in seinem Laboratorium arbeiten zu lassen, wodurch das Zustandekommen der vorliegenden Arbeit ermöglicht wurde, sowie für sein gütiges Interesse und seine unermüdliche Unterstützung auch an dieser Stelle meinen ergebensten Dank zu sagen.



B-ka GPG

Z/G-124/57

Theoretischer Teil.

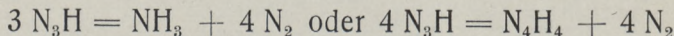
Schon in einer der ersten Abhandlungen über die Stickstoffwasserstoffsäure teilt Curtius¹⁾ die Beobachtung mit, daß es nicht gelinge, wasserfreie Stickstoffwasserstoffsäure analog dem wasserfreiem Chlorwasserstoff dadurch herzustellen, daß man concentr. Schwefelsäure auf Natriumazid einwirken läßt. Das Azoimid wird hierbei vielmehr unter Stickstoffentwicklung zerstört. Diese Beobachtung ist im Gegensatz zu den Angaben des Lehrbuchs von F. Ephraim (anorgan. Chemie S. 519) richtig und von K. F. Schmidt erneut bestätigt worden²⁾. Eingehender ist früher nur die Zersetzung von Stickstoffwasserstoff in wässriger Lösung unter dem Einfluß von Mineralsäuren untersucht worden³⁾, wobei festgestellt werden konnte, daß Stickstoff und Ammoniak entstehen. Anzeichen für die gleichzeitige Bildung von Hydroxylamin oder Hydrazin wurden nicht gefunden, die entstandenen Lösungen zeigten keinerlei reduzierende Eigenschaften. Auch diese Beobachtung ist richtig und seither bestätigt worden, dagegen hat die Rückkehr zu dem eingangs erwähnten Versuch, Zersetzen von Stickstoffnatrium in conc. Schwefelsäure die überraschende Tatsache ergeben, daß das Reaktionsprodukt nach der Beendigung der Stickstoffentwicklung Hydroxylamin enthält und die Lösungen demnach nach dem Verdünnen ammoniakalische Silbernitratlösung reduzieren. Der zersetzende Einfluß

¹⁾ Ber. 23, 3027.

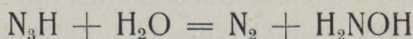
²⁾ Ber. 57, 704.

³⁾ J. f. pr. Ch. II, 58, 261.

der conc. Schwefelsäure mag ein katalytischer genannt werden. Es ist ja schon länger bekannt, daß Azoimid durch Katalysatoren zum Zerfall gebracht werden kann. Löw¹⁾ hat als erster den zersetzenden Einfluß von Platinschwarz auf Stickstoffwasserstoffsäure studiert und dabei als Endprodukt Stickstoffammonium gefunden. Auch hier also führt die Umsetzung zum Ammoniak, wobei man die allgemeine Gleichung



aufstellen kann; freilich kann über den Mechanismus der Umsetzung nichts näheres ausgesagt werden. Die Löw'schen Untersuchungen wurden später von Oliveri Mandalà²⁾ wieder aufgenommen und exakt durchgeführt, ohne daß sie ein anderes Ergebnis gezeitigt hätten. Die an sich naheliegende Möglichkeit, daß Stickstoffwasserstoff zunächst in N_2 und den Iminrest NH aufgespalten wird, konnte nicht bestätigt werden, da sonst durch Anlagerung von Wasser an das Imin Hydroxylamin als Reaktionsprodukt hätte erwartet werden müssen. Weiterhin haben Dennis und Isham³⁾ den Einfluß gasförmiger Salzsäure auf wasserfreien Stickstoffwasserstoff studiert und als Endprodukte gleichfalls nur Stickstoff und Ammoniak beobachtet. Es mag nun dahingestellt bleiben, ob das Fehlen von Hydroxylamin unter den Endprodukten der Stickstoffwasserstoffkatalyse auf einen sekundären Umsatz etwa gebildeten Hydroxylamins zurückzuführen ist, was z. B. unter den Einfluß von Platinschwarz durchaus denkbar wäre, jedenfalls haben die Versuche von Schmidt gezeigt, daß bei Verwendung von conc. Schwefelsäure als zersetzendes Agens Hydroxylamin in erheblichem Umfang gebildet wird. Für die Entstehung desselben kann die Gleichung



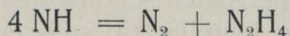
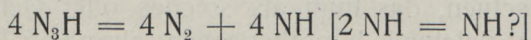
¹⁾ Ber. **24**, 2947.

²⁾ Gaz. chim. ital. **46**, II, 137.

³⁾ Journ. Am. Chem. Soc. **29**, 18; C. 1907 I 931.

aufgestellt werden, wenn auch die Ausbeute an Hydroxylamin erheblich geringer war, als dieser Gleichung entsprechen würde. Dies ist indessen auf eine nebenhergehende oxydierende Wirkung der Schwefelsäure zurückzuführen, welche einen Teil des entstehenden Imins zu Stickstoff oxydiert und die an dem gleichzeitigen Auftreten von schwefliger Säure erkannt wird.

Ueberraschende Ergebnisse haben die Versuche gehabt, welche von benzolischen Lösungen von Stickstoffwasserstoff und conc. Schwefelsäure ausgingen. Etwa normale Lösungen von Azoimid in Benzol setzen sich an der Berührungsfläche mit einer Schicht conc. Schwefelsäure bei Zimmertemperatur im Verlauf von etwa 8 Tagen unter regelmäßiger Stickstoffentwicklung um. Nach Beendigung des Versuchs und Verdünnen der Schwefelsäureschicht mit Eis erstarrt diese zu einem Kristallbrei von Hydrazinsulfat. Auch für die Bildung Hydrazins muß als Zwischenprodukt der Iminrest, vielleicht auch das Diimin angenommen werden, etwa nach dem Schema

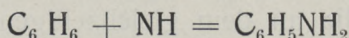
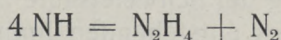
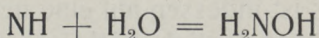


Die Ausbeute an Hydrazin ist auch hier wieder durch teilweise Oxydation des Imins durch die conc. Schwefelsäure zu erklären, die an der Bildung von schwefliger Säure erkannt wird.

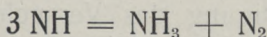
Die Durchführung des gleichen Versuchs bei wenig höherer Temperatur (60°), wobei zur Mäßigung der Reaktion erheblich verdünntere Lösungen von Azoimid in Benzol verwendet werden mußten, lieferte neben wenig Hydrazin in der Hauptsache Anilin, das nur durch einen Angriff des Imins auf den Kohlenwasserstoff zustande gekommen sein kann. Aus den genannten drei Tatsachen: Bildung von Hydrazin, Hydroxylamin und Anilin aus zerfallender Stickstoffwasserstoffsäure folgerte Schmidt¹⁾

¹⁾ Act. Academ. Aboensis math. et phys. II, 1

das vorübergehende Auftreten des Iminrestes und stellte dafür die Gleichungen auf



Zur Stützung dieser Ansicht kann angeführt werden, daß Angeli¹⁾ schmelzendes Benzophenonoxim in Benzophenon, Stickstoff und Ammoniak zerfallen sah, auch nach der Vermutung dieses Autors ist anzunehmen, daß in erster Phase der Iminrest aus dem Benzophenon abgespalten wird, der dann rasch in Ammoniak und Stickstoff übergeht nach der Gleichung



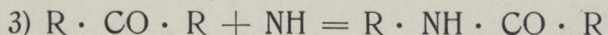
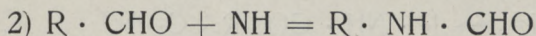
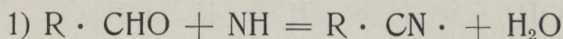
Die höhere Temperatur, welche zur Spaltung des Benzophenonoxims in diesem Sinne nötig ist, dürfte die weitere rasche Zersetzung des Imins begünstigen. Da auch bei den Versuchen von Schmidt keine Möglichkeit vorhanden schien, das Imin als solches oder vielleicht in Form des gleichfalls hypothetischen schon von Thiele²⁾ und Raschig³⁾ gesuchten Diimins zu isolieren, wurde der Versuch gemacht, es durch Gegenüberstellung mit anlagerungsfähigen Verbindungen möglichst vollständig als ein Anlagerungsprodukt zu fassen. Verläuft ja auch die Anlagerung an Benzol wegen der geringen Reaktionsfähigkeit auch aromatischer Kohlenwasserstoffe nur wenig vollständig. Zusatz von Aldehyden oder Ketonen zu benzolischer Stickstoffwasserstoffsäure bei Gegenwart von conc. Schwefelsäure hat dabei einerseits eine erhebliche Beschleunigung der Stickstoffwasserstoffzersetzung und andererseits eine quantitative Anlagerung von je einem Imin aus jedem Molekül zersetzter Stickstoff-

1) Rend. Att. d. Lincei mat. et. nat. XII, 735 u. XI, 83.

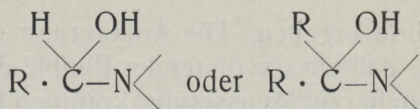
2) Ann. 271, 134.

3) Z. f. angew. Chem. 1910, 972.

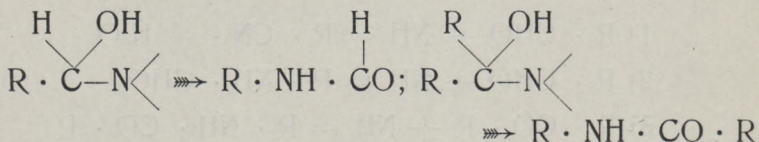
wasserstoffsäure ergeben. Die Anlagerung erfolgt offenbar so rasch, daß ein oxydierender Einfluß der Schwefelsäure nicht mehr zur Aeusserung kommen kann. Dabei hat sich ein Reaktionsverlauf ergeben, der in folgenden Gleichungen zusammengefaßt werden kann:



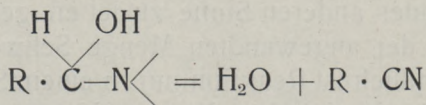
Wir haben also bei Verwendung von Aldehyden Reaktion in zwei Richtungen: Einmal Bildung von Nitrilen und dann von Formylverbindungen von Aminen. Die Reaktion in einem oder anderen Sinne zu leiten, gelingt oft durch Variierung der angewandten Menge Schwefelsäure. Bei Ketonen endlich ist Reaktion nur in einem Sinne möglich, falls man äquimolekulare Mengen Keton und Stickstoffwasserstoffsäure zur Reaktion bringt. Es entstehen in meist quantitativer Ausbeute substituierte Säureamide. Für den Mechanismus dieser Umsetzung läge es nahe, an die Zwischenbildung von Oximen zu denken, die aus Aldehyd bzw. Keton und dem Iminrest leicht entstehen können, andererseits können die Endprodukte der Umsetzung Nitrile und Säureamide zwanglos als Umsetzungsprodukte dieser Oxime gedeutet werden. Gehen doch Aldoxime bekanntlich leicht unter dem Einfluß wasserentziehender Mittel in Nitrile und durch Beckmannsche Umlagerung ebenso wie Ketoxime in Säureamide über. Da aber die Beckmannsche Umlagerung von Oximen bei Zimmertemperatur in conc. Schwefelsäure noch nicht eintritt, sondern erst bei sehr viel energischerem Behandeln, können die Oxime hier nicht Zwischenprodukte der Umsetzung sein. Am einfachsten sind die Umsetzungen durch die Annahme zu erklären, daß sich der Iminrest an die Carbonylverbindung zunächst unter Bildung eines valenztheoretisch ungesättigten Körpers (Radikals) von der Formel



anlagert, der dann durch normale Beckmann-Hofmann-Curtius'sche Umlagerung in die Endprodukte übergeht



Daneben besteht bei Aldehyden noch die Möglichkeit einer Wasserabspaltung ohne vorausgegangene Umlagerung nach dem Schema

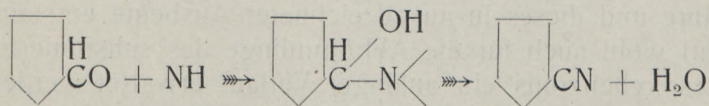


Es soll nicht unerwähnt bleiben, daß Oliveri Mandalà eine etwas andere Ansicht über die Deutung des Mechanismus der von Schmidt gefundenen Reaktionen zwischen Aldehyden, Ketonen und zerfallender Stickstoffwasserstoffsäure geäußert hat. Oliveri Mandalà¹⁾ nimmt an, daß zunächst Stickstoffwasserstoff selbst an die Carbonylverbindungen unter Bildung eines Azids angelagert wird, welches dann seinerseits über die gleichen Zwischenprodukte unter Stickstoffverlust zerfällt, wie sie Schmidt angenommen hat. Da aber einmal keinerlei Anhaltspunkte für die Zwischenbildung von solchen Aziden, die nirgends isoliert werden konnten, beizubringen waren, andererseits die eingangs erwähnten einfachen Reaktionen (Bildung von Hydroxylamin, Hydrazin und Anilin) nur durch die Annahme der vorübergehenden Existenzfähigkeit des Iminrestes erklärt werden können, so darf wohl diese Ansicht ausschalten, die nur eine weitere und unnötige Hypothese hineinträgt. Vergl. Ber. 58, 2413.

¹⁾ Gaz. chim. ital. 55, I. 271.

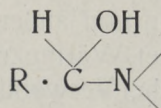
Da es sich bei den beschriebenen Umsetzungen durchweg um Vorgänge handelt, welche bei Zimmertemperatur ohne Erwärmen von außen oder doch wenigstens bei nur sehr geringer Wärmezufuhr (bis etwa 40^o) vor sich gehen, tritt auch bei Verwendung von Schwefelsäure in kaum nennenswertem Umfang Verharzung ein und die Endprodukte werden deshalb meist in sehr guter Ausbeute erhalten. Es war daher wünschenswert, die theoretisch interessanten Ergebnisse auch für die synthetische Praxis auszubauen. Nachdem der Reaktionsverlauf an einigen Aldehyden und Ketonen studiert war, sollte es die Aufgabe der vorliegenden Arbeit sein, die Erfahrungen auf breitere Basis zu stellen und außer weiteren Monocarbonylverbindungen, wie Desoxybenzoin, Furol, Salicylaldehyd auch Dicarbonylverbindungen, Benzil, Anthrachinon, Phenanthrenchinon in den Bereich der Untersuchungen zu ziehen.

Einen glatten und normalen Verlauf zeigte die Einwirkung zerfallender Stickstoffwasserstoffsäure auf Furol, doch gelang es hier nicht, die Reaktion auch in die früher beschriebene zweite Richtung zu leiten, welche die Formylverbindung des Amidofurans hätte liefern sollen. Es entstand vielmehr ausschließlich das Nitril der Brenzschleimsäure in guter Ausbeute, das durch Ueberführung in das charakteristische Amid der Brenzschleimsäure identifiziert werden konnte. Der Vorgang ist also zu formulieren nach der Gleichung



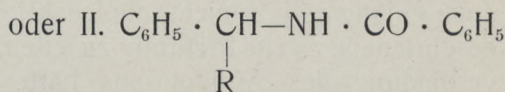
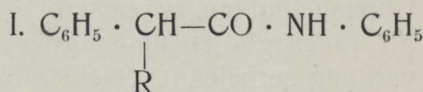
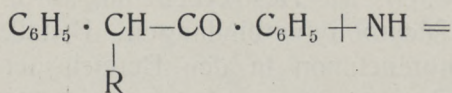
Auch der Salicylaldehyd reagierte mit zerfallender Stickstoffwasserstoffsäure nur unter Bildung des Nitrils der Salicylsäure und es gelang trotz mancher Abänderung der Bedingungen nicht, zu der Formylverbindung des Orthoamidophenols auf diesem Wege zu kommen. Demnach scheint bei zahlreichen Aldehyden jedenfalls die

Abspaltung von Wasser aus dem hypothetischen Zwischenprodukt



leichter und rascher vor sich zu gehen als die Beckmannsche Umlagerung.

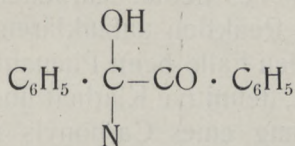
Von Ketonen interessierte zunächst das Desoxybenzoin, da es ja bekanntlich ein durch beliebige Radikale leicht vertretbares Wasserstoffatom besitzt. Es schien so die Möglichkeit gegeben, eine größere Zahl von komplizierteren aromatischen Aminen mit Hilfe dieser Reaktion herstellen zu können



falls es sich zeigen sollte, daß die Einschlebung der NH Gruppe zwischen dem Carbonyl und dem größeren Rest, also im Sinne von II erfolgen würde, was nach den bisherigen Erfahrungen nicht vorherzusehen war. Da aber aus dem Desoxybenzoin nur das Anilid der Phenyllessigsäure und dieses in ausgezeichneter Ausbeute entstand, darf wohl auch für die Abkömmlinge des substituierten Desoxybenzoins ein analoger Verlauf erwartet werden, wodurch der Vorgang natürlich erheblich an Interesse verliert.

Das Verhalten von Diketonen gegenüber benzoischer Stickstoffwasserstoffsäure war früher noch nicht untersucht und man hätte eigentlich bei diesen Verbindungen eine erhöhte Anlagerungsfähigkeit gegenüber dem Imin annehmen sollen. Dass dies nicht der Fall ist,

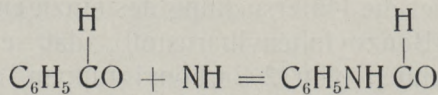
geht schon aus dem Bilde hervor, welches der im Gang befindliche Versuch zeigt. Während z. B. Aceton oder Cyklohexanon beim Eintragen in eine Mischung von benzolischer Stickstoffwasserstoffsäure und Schwefelsäure sofort eine heftige Gasentwicklung auslöst, sodaß man den Eindruck gewinnt, daß die Gegenwart von Carbonylverbindungen stark beschleunigend auf den Zerfall der Stickstoffwasserstoffsäure selbst einwirkt, so zeigen Diketone wie Benzil oder Phenanthrenchinon nicht das gleiche Verhalten und man muß über Zimmertemperatur um ein geringes hinausgehen (30–40°), um die Reaktion in Gang zu bringen und zu halten. Am ausgesprochensten verhält sich in dieser Hinsicht das Benzil. Zugleich aber zeigt hier die Untersuchung des einzigen Reaktionsproduktes (Benzoylphenylharnstoff), daß entsprechend der Anwesenheit von 2 Carbonylgruppen auch gleich zwei Iminreste in das Benzil eintreten. Verwendet man auf ein Molekül Benzil nur ein Molekül Stickstoffwasserstoffsäure, so bleibt die Hälfte des Diketons unverändert, während in den Rest gleich 2 NH Gruppen eintreten. Für den Mechanismus dieser Anlagerung ist also anzunehmen, daß ein Zwischenprodukt von der Formel



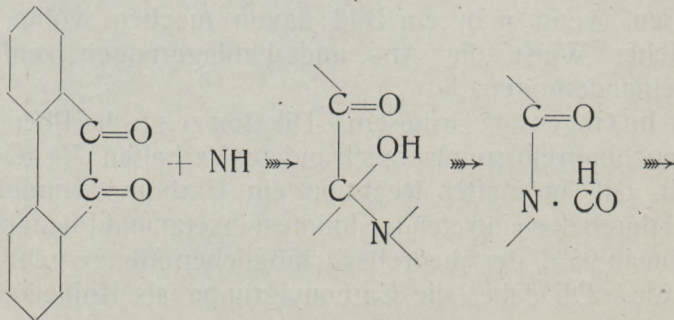
der weiteren Anlagerung von Imin zugänglicher ist als das Benzil selbst. Es würde aber zu tief in Hypothesen führen, wenn man ein Bild davon machen wollte, in welcher Weise die An- und Umlagerungen zeitlich aufeinanderfolgen.

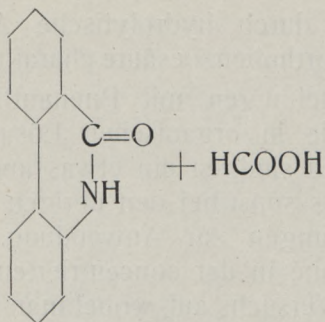
Im Gegensatz zu diesem α -Diketon zeigte das Phenanthrenchinon ein grundsätzlich anderes Verhalten. Es zeigte sich, daß in glatter Reaktion ein Carbonyl eliminiert und durch den eintretenden Iminrest ersetzt und Phenanthridon in 95% der theoretisch möglichen Menge gebildet wurde. Ob dabei die Carbonylgruppe als Kohlenoxyd

abgespalten wird, konnte nicht mit aller Sicherheit festgestellt werden. Jedenfalls ließ sich mit Palladiumchlorür in dem entbundenen Gas kein Kohlenoxyd nachweisen, dagegen schien Kohlendioxyd anwesend zu sein. Man könnte also an eine gleichzeitig stattfindende oxydierende Wirkung der Schwefelsäure denken, doch war SO_2 nicht aufzufinden. Wahrscheinlicher ist jedoch, daß die Abspaltung des Carbonyls in Form von Ameisensäure vor sich geht, wodurch der Reaktionsverlauf an den zwischen Aldehyden und dem Iminrest verlaufenden und zu den Formylverbindungen der entsprechenden Amine führenden Vorgang erinnern würde. War es doch z. B. im Falle des Benzaldehyds zuerst nicht gelungen, das nach der Gleichung



entstehenden Formanilid als solches herauszuarbeiten. Es wurde während der Manipulationen verseift und Anilin als Reaktionsprodukt gefunden. Erst sehr vorsichtiges Verdünnen der Schwefelsäureschicht und noch vorsichtigeres Neutralisieren derselben gestattete schließlich, Formanilid als solches herauszuarbeiten und damit den Mechanismus der Reaktion aufzuklären. Wenn es auch in dem vorliegenden Falle beim Phenanthrenchinon noch nicht gelungen ist, definitive Klarheit über den Mechanismus der Abspaltung eines Carbonyls zu gewinnen, so liegt es doch aus Analogiegründen nahe, den Vorgang in folgender Weise zu formulieren:

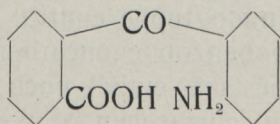




Erstaunlich ist der glatte Verlauf des Vorgangs, der für die Darstellung von Phenanthridon zweifellos den besten Weg darstellt.

Es kann vorausgesehen werden, daß die Gewinnung von Phenanthridon wohl ebenso glatt vom Fluorenon aus möglich ist, wobei dann lediglich der Eintritt einer Imidogruppe erfolgen würde. Versuche in dieser Richtung sind jedoch nicht unternommen worden.

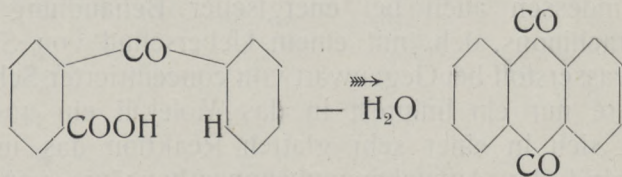
Für den Fall des Anthrachinons war eigentlich zu erwarten, daß gleich 2 NH-Reste entsprechend der Anwesenheit von 2 Carbonylgruppen eintreten würden. Es tritt indessen auch bei energischer Behandlung des Anthrachinons, d. h. mit einem Ueberschuß von Stickstoffwasserstoff bei Gegenwart von concentrirter Schwefelsäure nur ein Iminrest in das Molekül ein und es bildet sich in einer sehr glatten Reaktion das innere Anhydrid der Aminobenzophenoncarbonsäure von der Formel



Dieser Körper wird in einer Ausbeute erhalten, die mehr als 95% der theoretisch möglichen Menge entspricht. Er schmilzt bei 245° übereinstimmend mit den Angaben des D.R.P. 258343 (Friedländer 1912—14 S. 565) und

kann weiterhin durch hydrolytische Aufspaltung als 2-Aminobenzoylorthobenzoessäure charakterisiert werden.

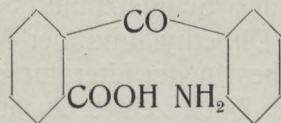
Für Untersuchungen mit Phenanthrenchinon und Anthrachinon, die in organischen Lösungsmitteln nur sehr wenig löslich sind, ist ein etwas anderes Vorgehen erforderlich als es sonst bei den übrigen benzollöslichen Carbonylverbindungen zur Anwendung kommt. Man löst diese Diketone in der concentrirten Schwefelsäure vor Beginn des Versuchs auf, wobei man stärkere Erwärmung vermeidet. Der Verlauf der Reaktion unterscheidet sich dann nicht von den früher beschriebenen. Es läßt sich voraussehen, daß zahlreiche Derivate des Anthrachinons sich unter den gleichen Reaktionsbedingungen analog verhalten werden, und damit ist bei der Einfachheit des Vorgangs und seinem wohldefinierten vollständigen Verlauf ein möglicher Weise wertvoller Weg gegeben, auch zu Abkömmlingen des Anthrachinons zu gelangen, die auf anderem Wege schwierig herzustellen sind. Die Benzophenoncarbonsäuren zeigen ja in zahlreichen Fällen einen glatten Ringschluß zu Anthrachinonderivaten nach dem Schema



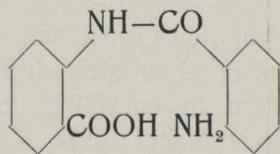
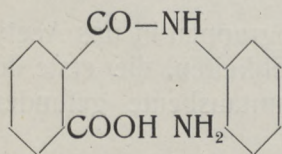
Es wurde oben gesagt, daß in das Molekül des Anthrachinons nur eine Imidogruppe eintritt. Das entstehende Laktam der Aminobenzophenoncarbonsäure (2-Aminobenzoylorthobenzoessäure) enthält noch ein echtes Carbonyl, so daß es nicht einzusehen ist, warum die Reaktion nicht weitergehen kann, bezw. warum erneute Behandlung dieses Laktams nicht zur Einschiebung einer weiteren Imidogruppe neben dem Carbonyl führt. Offenbar sind hierfür jedoch Widerstände maßgebend, welche auf der Größe des Ringes beruhen. Der mittlere Ring im Laktam

der Aminobenzoylbenzoesäure zählt schon sieben Glieder, und, während die Erweiterung vom sechsgliedrigen zum siebengliedrigen Ring glatt vor sich geht, macht offenbar eine noch weitere Vergrößerung der Gliederzahl unüberwindliche Schwierigkeiten. Daß dieses in der Tat der Fall sein muß, ließ sich dadurch beweisen, daß nach hydrolytischer Aufspaltung des Laktams zur 2-Aminobenzoylorthobenzoessäure die letztere erneut mit Stickstoffwasserstoff und concentrirter Schwefelsäure zusammengebracht eine weitere NH-Gruppe aufnahm. Nach der Hydrolyse des Laktamrings liegt eben in der 2-Aminobenzoylorthobenzoessäure ein Abkömmling des Benzophenons vor, welches ja eines der ersten Ketone war, an dem unsere Reaktion von Schmidt untersucht worden ist¹⁾.

Entsprechend der Bildung von Benzanilid aus Benzophenon war bei der Behandlung von 2-Aminobenzophenoncarbonsäure der Formel



die Bildung von Phtalsäurephenylendiamid oder Anthranylanthranilsäure



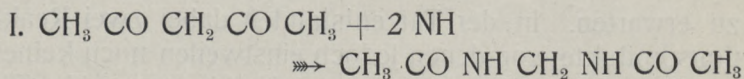
zu erwarten. In der Tat entstanden dabei zwei Reaktionsprodukte, von denen jedoch einstweilen noch keines mit Sicherheit mit den erwarteten Verbindungen identifiziert werden konnte.

Von aliphatischen β -Diketonen wurde das Acetylaceton der beschriebenen Reaktion unterworfen. Da wiederum wie beim Benzil bei Verwendung nur

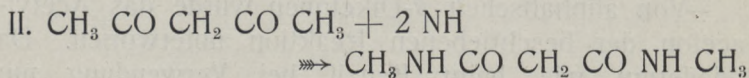
¹⁾ Act. Académ. Aboensis math. et phys. II, 1.

eines Moleküls Stickstoffwasserstoff auf ein Molekül Acetylaceton wenigstens die Hälfte der Carbonylverbindung unverändert zurückgewonnen wurde, die Einführung von einer NH-Gruppe allein somit unmöglich schien, wurden pro Molekül Acetylaceton 2 Moleküle Stickstoffwasserstoff zur Anwendung gebracht. Das Reaktionsprodukt war nicht einheitlich, sondern ließ sich durch fraktionierte Kristallisation in zwei Substanzen trennen. Die eine zeigte den Schmelzpunkt 196° und erwies sich als Methylendiacetamid, was durch den Mischschmelzpunkt mit einer nach Ber. 25, 130 synthetisch hergestellten Vergleichsprobe erwiesen werden konnte. Dagegen gelang es nicht, für das in etwa gleicher Menge entstehende Nebenprodukt die Konstitution zu ermitteln. Der scharfe Schmelzpunkt von 140°, den diese zweite Substanz zeigt, lässt kaum einen Zweifel darüber, dass sie mit ausreichender Reinheit gewonnen worden ist. Auch erstarrt sie aus dem Schmelzfluss schon wenige Grade unterhalb des Schmelzpunkts wieder. Es lag nahe, sie als das Dimethylamid der Malonsäure anzusprechen, für welches in der Literatur der Schmelzpunkt 136° angegeben ist¹⁾. Doch zeigte ein aus Malonester und Methylamin hergestelltes Vergleichspräparat deutliche Depression des Schmelzpunkts im Gemisch mit diesem Reaktionsprodukt.

Für den Eintritt von 2 Iminogruppen in das Acetylaceton ergeben sich drei Möglichkeiten, die erste führt zu dem in ca. 50% der Gesamtausbeute gefundenen Methylendiacetamid

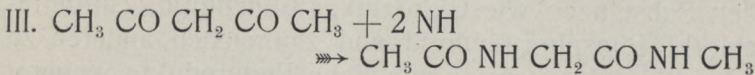


die zweite zum Dimethylamid der Malonsäure



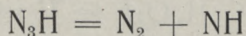
¹⁾ Ber. 17, 134. 28, 823.

die dritte endlich zum Methylamid der Acetursäure



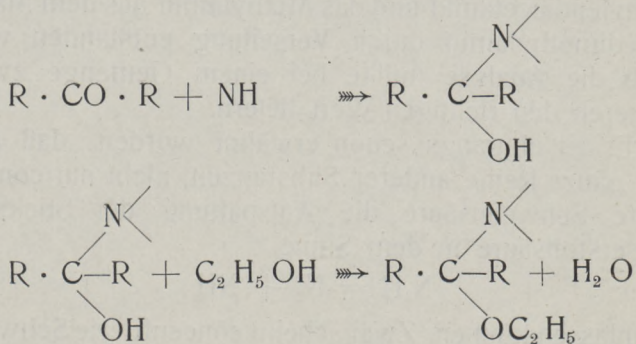
Da letztere Möglichkeit bei der hydrolytischen Spaltung zu Glykokoll führen müsste, wurde die Hydrolyse der fraglichen Substanz durch Erhitzen mit Säure im Einschlußrohr durchgeführt, nachdem analytisch die Zusammensetzung $\text{C}_5 \text{ H}_{10} \text{ O}_2 \text{ N}_2$ ermittelt worden war, wonach also das Produkt jedenfalls ein Isomeres des daneben vorhandenen Methylendiacetamids ist. In dem Hydrolysat konnten mit Sicherheit ungefähr gleiche Mengen Methylamin und Ammoniak aufgefunden werden, ob daneben Essigsäure vorhanden ist, ließ sich nicht ganz sicher stellen. Bei diesem Spaltungsergebnis kann auch die Formel des Methylamid der Acetursäure nicht für die gefundene Verbindung zutreffend sein, da Acetursäure in einer gleich behandelten Vergleichsprobe nur Glykokoll lieferte, während, wie zu erwarten war, keine Spur von Ammoniak entstand. Die obigen Formeln II und III können also mit Sicherheit ausgeschlossen werden. Denkbar wäre immerhin, daß der Körper vom Schmelzpunkt 140° ein Mischkristalle bildendes Gemenge von Methylendiacetamid und Malonsäuredimethylamid wäre. Das Ergebnis der Hydrolyse würde für diese Annahme passen insofern, als das erhaltene Ammoniak aus dem Methylendiacetamid und das Methylamin aus dem Malonsäuredimethylamid durch Verseifung entstanden wäre. Auch die Analyse müßte bei einem Gemenge zweier Isomeren den richtigen Wert liefern.

Es ist eingangs schon erwähnt worden, daß auch eine ganze Reihe anderer Substanzen, nicht nur concen- trierte Schwefelsäure die Aufspaltung der Stickstoff- wasserstoffsäure in dem Sinne

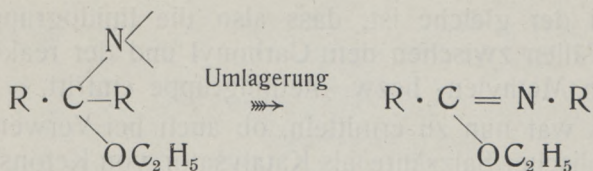


veranlassen können. Zwar scheint concen- trierte Schwefel- säure der kräftigst wirkende Katalysator zu sein; in

zahlreichen Fällen ist es aber günstiger mit milder wirkenden Substanzen wie Chlorzink, Eisenchlorid, Zinntetrachlorid, Phosphortrichlorid und zahlreichen anderen zu arbeiten, da sie auf empfindliche Endprodukte weniger stark einwirken und oftmals den Reaktionsverlauf erheblich zu modifizieren gestatten. Auch alkoholische Salzsäure hat sich in zahlreichen Fällen als geeignetes Mittel die Reaktion auszulösen bewährt, und es konnte dabei, wenn Ketone als Ausgangsmaterial verwendet wurden, ein ganz neuartiger Verlauf erzielt werden. Wenn auch diese noch nicht veröffentlichten Ergebnisse nicht im direkten Zusammenhang mit den vorliegenden Untersuchungen stehen, so kann an ihnen doch nicht vorübergegangen werden, weil sie für die Fragestellung bei einer Reihe der vorliegenden Untersuchungen richtunggebend waren. Läßt man auf Aceton, Cyklohexanon oder andere aliphatische bzw. alicyclische Ketone benzolische Stickstoffwasserstoffsäure bei Gegenwart von alkoholischer Salzsäure einwirken, so werden in durchweg guten Ausbeuten Iminoäther erhalten. Der Weg zu dieser früher von Pinner¹⁾ eingehend studierten, sehr reaktionsfähigen und empfindlichen Körperklasse führte über die Nitrile, welche durch Anlagerung von Alkohol in die gesuchten Iminoäther übergeführt werden können. Der gefundene neuartige Reaktionsverlauf wird wohl am besten durch das folgende Schema ausgedrückt

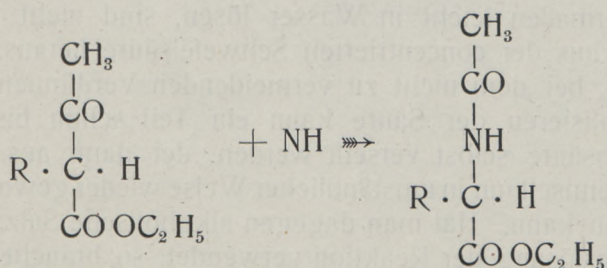


¹⁾ A. Pinner die Imidoäther und ihre Derivate. Berlin 1892.



Als N-substituierte Iminoäther sind diese Körper, wenn auch sehr reaktionsfähig, so doch beständiger als diejenigen Iminoäther, welche durch Anlagerung von Alkohol an die Nitrile erhalten werden.

Es sollte nun in den vorliegenden Untersuchungen ermittelt werden, zu welchem Reaktionsverlauf die Verwendung von alkoholischer Salzsäure als Katalysator bei den Ketonensäuren führt. Schmidt¹⁾ hat an einem grossen Material gezeigt, dass seine Reaktion beim Acetessigester und seinen Substitutionsprodukten unter Verwendung von concentrirter Schwefelsäure als Katalysator zur Bildung von Estern acetylierter Aminosäuren führt, die im allgemeinen mit sehr guten Ausbeuten gewonnen werden können. Es hat sich somit eine Acetessigestersynthese der Aminosäuren aufbauen lassen, welche die ganze Variationsbreite der Acetessigestersynthese für Säuren besitzt und namentlich für die Synthese komplizierter Aminosäuren den günstigsten Weg bietet. Der Vorgang verläuft nach der folgenden allgemeinen Gleichung

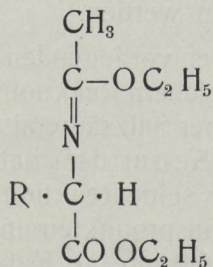


und es hat sich ergeben, daß dieser Reaktionsverlauf tatsächlich in den zahlreichen bisher untersuchten Fällen

¹⁾ Ber. 57, 707.

überall der gleiche ist, dass also die Imidogruppe in allen Fällen zwischen dem Carbonyl und der reaktionsfähigen Methylen- bzw. Methingruppe eintritt.

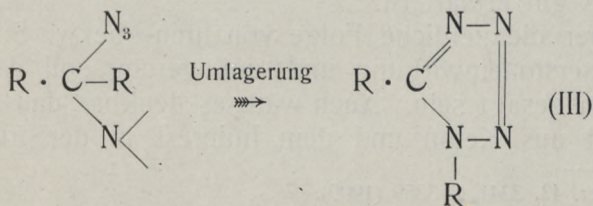
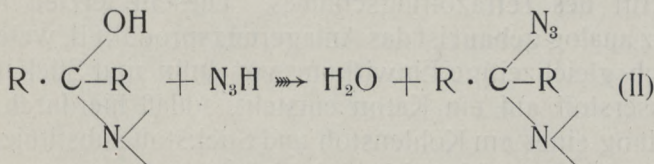
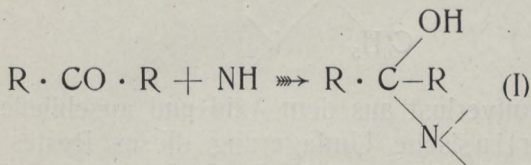
Es war nun zu ermitteln, ob auch bei Verwendung alkoholischer Salzsäure als Katalysator von Ketonensäuren Iminoäther abgeleitet, bzw. gewonnen werden können. Um das Ergebnis gleich vorweg zu nehmen: Es werden keine Iminoäther der Formel



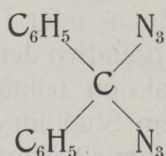
gebildet, der Alkohol tritt nicht in die Reaktion ein und es entstehen auch hier die Ester der entsprechenden acetylierten Aminosäuren. Dabei hat sich jedoch ein in manchen Fällen nicht zu unterschätzender Vorteil für diese Aminosäuresynthese aus der Verwendung von alkoholischer Salzsäure statt der Schwefelsäure ergeben, der die Gewinnung der Endprodukte wesentlich erleichtern kann. Diejenigen Acetylaminosäureester, welche sich einigermaßen leicht in Wasser lösen, sind nicht ganz leicht aus der concentrirten Schwefelsäure herauszuarbeiten, bei dem nicht zu vermeidenden Verdünnen und Neutralisieren der Säure kann ein Teil schon bis zur Aminosäure selbst verseift werden, der dann aus dem Salzgemisch nur in umständlicher Weise wieder gewonnen werden kann. Hat man dagegen alkoholische Salzsäure zur Auslösung der Reaktion verwendet, so braucht man nur im Vacuum das Lösungsmittel (Benzol) und den Ueberschuß an alkoholischer Salzsäure abzudestillieren, um dann das Reaktionsprodukt meist nach einmaligem Umkristallisieren schon in reiner Form zu isolieren.

Die seither beschriebenen Reaktionen behandeln nur Vorgänge, bei denen der Iminrest ein- oder mehrmals in das Molekül einer Mono- oder Dicarbonylverbindung eintritt, ohne daß also irgendwo der Stickstoffwasserstoff als Ganzes an der Reaktion teilnähme. Indessen sind schon frühzeitig bei dem Studium dieser Vorgänge Erfahrungen darüber gesammelt worden, daß auch gleichzeitig mit dem Eintritt von Iminresten in das Molekül von Carbonylverbindungen Stickstoffwasserstoff als Ganzes angelagert werden kann. Dabei entstehen naturgemäß wesentlich stickstoffreichere Verbindungen, die alle durch den gleichzeitigen Eintritt von wenigstens 4 Stickstoffatomen in das Molekül des stickstofffreien Ausgangsmaterials charakterisiert sind. Die erhaltenen Körper sind Tetrazole, und es war in zahlreichen Fällen möglich, diese zum alleinigen oder wenigstens Hauptreaktionsprodukt der Umsetzung zu machen.

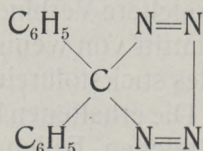
Für den Mechanismus, der zur Bildung von Tetrazolen bei der Einwirkung von Stickstoffwasserstoffsäure auf Carbonylverbindungen führt, können wir uns folgende Vorstellung machen



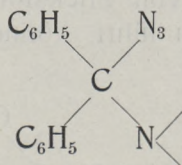
Schröter¹⁾ hat früher gezeigt, daß das Diphenylcarbo-
diazid (Diphenylmethandiazid) von der Formel



nach Verlust von einem Molekül Stickstoff nicht in das
eigentlich zu erwartende durch 2 Phenyle am Kohlenstoff
substituierte Tetrazol



übergeht, sondern daß zugleich mit dem Tetrazolringschluß
die Wanderung eines Phenyls an den Stickstoff eintritt.
Dies erklärt sich durch Zwischenbildung des Rests

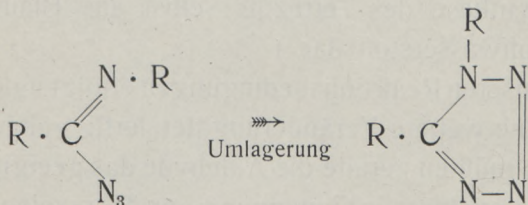
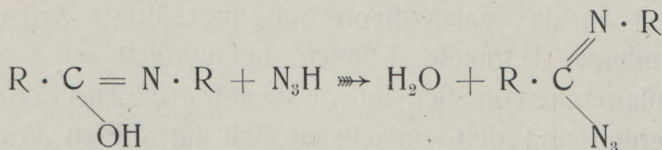
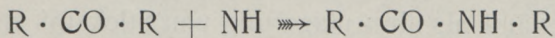


durch Stickstoffverlust aus dem Azid und anschließende
normale Curtius'sche Umlagerung dieses Restes vor
Eintritt des Tetrazolringschlusses. Diesem letzten Rest
ganz analog gebaut ist das Anlagerungsprodukt II, welches
durch gleichzeitige Einwirkung von Imin und Stickstoff-
wasserstoff auf ein Keton entsteht, sodaß hierdurch die
Bildung eines am Kohlenstoff und Stickstoff substituierten
Tetrazols gut erklärt ist.

Ueber die zeitliche Folge von Imin- bzw. Stick-
stoffwasserstoffeinwirkung und -umlagerung soll damit
nichts ausgesagt sein. Auch wäre es denkbar, daß sich
zunächst aus Keton und dem Iminrest in der früher

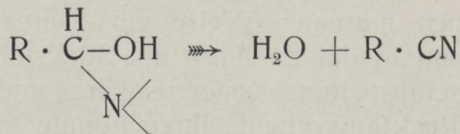
¹⁾ Ber. **42**, 2341 u. 3359 (1909).

beschriebenen normalen Weise ein Säureamid bildet, welches dann in der Enolform mit Stickstoffwasserstoff unter Wasserabspaltung weiter reagieren und so zu dem folgenden Reaktionsverlauf führen könnte



Gegen die letztere Erklärung des Mechanismus kann aber eingewendet werden, daß es dann möglich sein sollte, Säureamide mit Stickstoffwasserstoff zu Tetrazolen zu vereinigen, was auch unter den Bedingungen unserer Versuche (benzolische Stickstoffwasserstoffsäure, Anwesenheit von Schwefelsäure) nicht möglich war.

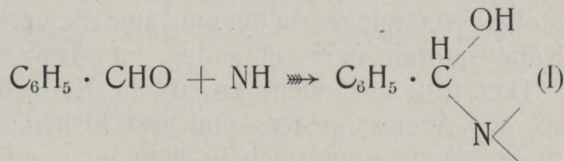
Für die Gewinnung der Tetrazole eignen sich meist andere Katalysatoren insbesondere Chlorzink und Eisenchlorid besser als concen trierte Schwefelsäure, doch muß dies im einzelnen Falle durch den Versuch entschieden werden. In zahlreichen Fällen bleibt die Tetrazolbildung aus Carbonylverbindung und Stickstoffwasserstoff aber auch dann aus, wenn mit einem größeren Ueberschuß von Stickstoffwasserstoff gearbeitet wird und die verschiedensten Katalysatoren nach einander zur Anwendung kommen. Das trifft vor allem zu für die Ketonsäuren vom Typus des Acetessigesters und traf bisher zu auf alle Aldehyde. Man konnte sich in dem letzteren Falle vorstellen, daß die mit Wasserabspaltung einhergehende Nitrilbildung



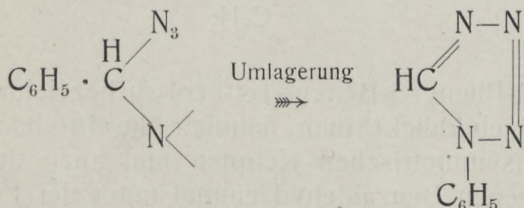
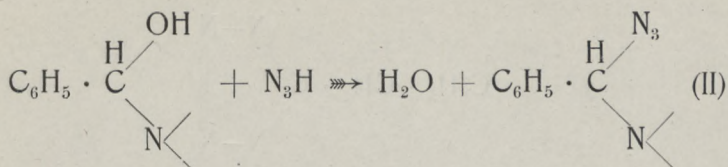
rascher verläuft als die Anlagerung von Stickstoffwasserstoff an das valenztheoretisch ungesättigte Zwischenprodukt. Tetrazole können bekanntlich auch durch Anlagerung von Stickstoffwasserstoff an die Nitrile erhalten werden und den einfachsten Fall für diesen Vorgang stellt die Synthese des Tetrazols selbst aus Blausäure und Stickstoffwasserstoff dar.¹⁾

Unter unseren Reaktionsbedingungen erfolgt indessen offenbar keine weitere Veränderung der fertig gebildeten Nitrile, sonst müßten gerade die Aldehyde das geeignetste Ausgangsmaterial für die Gewinnung von Tetrazolen sein.

Es wurde nun versucht, ob bei Wahl eines geeigneten Katalysators und Anwesenheit eines größeren Ueberschusses von Stickstoffwasserstoff nicht doch auch Tetrazolbildung aus Aldehyden erzwungen werden könnte; als Beispiel diene der Benzaldehyd, der früher genau untersucht worden war und nur Benzonitril oder Formanilid geliefert hatte. Nach zahlreichen negativen Versuchen, die nur dieses Ergebnis bestätigten hatten, konnte schließlich bei Verwendung von wasserfreiem Eisenchlorid als Katalysator doch neben Benzonitril auch etwas N-Phenyltetrazol herausgearbeitet werden, für dessen Bildung nach dem Schema

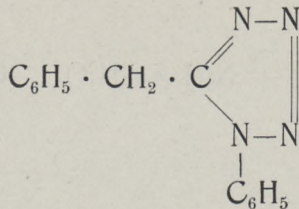


¹⁾ Ber. 25, 1412 (1892). 43, 2221—23 (1910)
Gaz. chim. Ital. 41, I 61. 44, II 157.

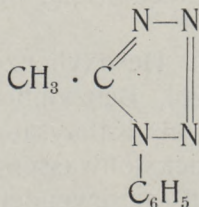


angenommen werden muß, daß es nicht durch eine Anlagerung von Stickstoffwasserstoff an das Nitril, sondern an das obige Zwischenprodukt I zustande gekommen ist. Aus Benzonnitril und Stickstoffwasserstoff hätte nur ein C-Phenyltetrazol erwartet werden können. Die Nitrilbildung verläuft also offenbar bei den meisten Aldehyden rascher, sodaß nur unter extremen Bedingungen ein Teil des Zwischenproduktes I in Tetrazol übergeführt werden kann. Als feststehend aber muß betrachtet werden, daß unsere Synthese von N-Phenyltetrazol aus Benzaldehyd keinesfalls als eine Anlagerung von Stickstoffwasserstoff an das primär entstandene Benzonnitril aufgefaßt werden kann.

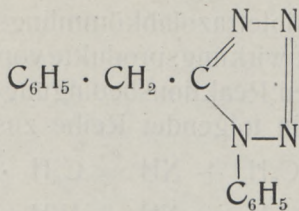
Ausgehend vom Desoxybenzoin wurde in guter Ausbeute ein Tetrazol, Benzylphenyltetrazol, erhalten, wenn Schwefelsäure als Katalysator und ein reichlicher Ueberschuß von Stickstoffwasserstoff (3 Mol N_3H auf 1 Mol Desoxybenzoin) angewendet wurden. Bei einem Keton entspricht diese leicht eintretende Tetrazolbildung durchaus den früheren Erfahrungen. Für das gebildete Benzylphenyltetrazol war nun die Stellung der beiden Substituenten (Benzyl- u. Phenylrest) zu ermitteln. Durch theoretische Betrachtung ließ sich hier mit großer Sicherheit voraussagen, daß die Benzylgruppe am Kohlenstoff und der Phenylrest am Stickstoff stehen, das erhaltene Tetrazol also die Konstitution



haben und als 4-Phenyl 5-Benzyl-Tetrazol zu bezeichnen sein würde. Ueberblickt man nämlich die Produkte, welche aus unsymmetrischen Ketonen und auch dem oben beschriebenen Benzaldehyd einmal unter der Einwirkung von einem Iminrest und dann unter der Einwirkung von einem Iminrest und einem Molekül Stickstoffwasserstoffsäure entstehen, so ergibt sich die Tatsache, daß die entstehende Tetrazole stets die gleiche Verteilung der Reste auf Kohlenstoff und Stickstoff zeigen, wie das in den einfachen Einwirkungsprodukten von NH auf die Ausgangsmaterialien der Fall ist. So liefert Benzaldehyd zunächst Formanilid und schließlich N-Phenyltetrazol; wie im Formanilid ist auch im Tetrazol das Phenyl an Stickstoff gebunden. Beim Acetophenon erhält man Acetanilid und 4-Phenyl 5-Methyltetrazol der Formel

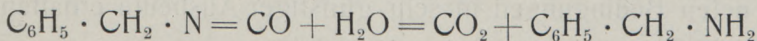
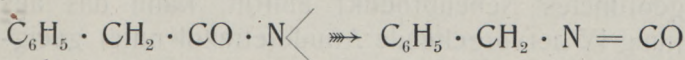
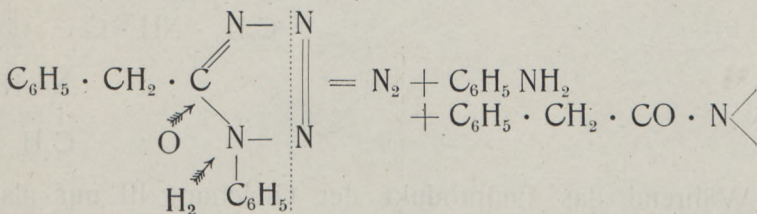


In beiden Verbindungen also steht die Methylgruppe am Kohlenstoff und der Phenylrest am Stickstoff. Da die beiden in Betracht kommenden Benzylphenyltetrazole nicht bekannt sind, sodaß ein direkter Vergleich der Substanzen möglich wäre, darf man mit dieser an Sicherheit grenzenden Wahrscheinlichkeit dem erhaltenen Benzylphenyltetrazol vom Schmelzpunkt 123/4° die Formel



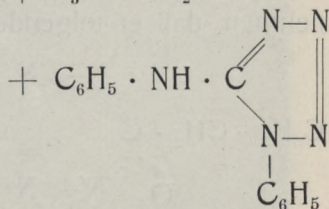
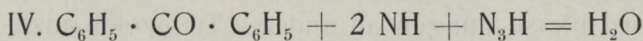
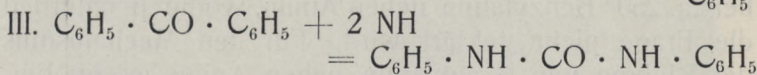
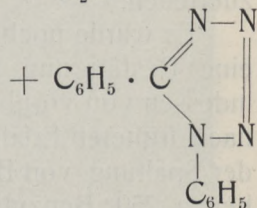
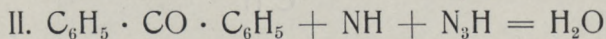
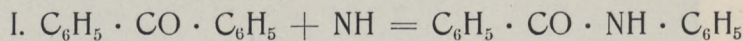
zuerteilen.

Es wurde noch der Versuch gemacht, durch Spaltung eine Bestätigung für diese Formel beizubringen, was indessen von vornherein nicht aussichtsvoll schien. Wie nach früheren Erfahrungen erwartet wurde, entstand bei der Spaltung von Benzylphenyltetrazol im Einschlußrohr bei ca. 250° Benzylamin neben Anilin, wodurch natürlich die Frage nicht geklärt wird. Für den Mechanismus der Bildung von Benzylamin neben Anilin ist im Einklang mit Untersuchungen an anderen Tetrazolen anzunehmen, daß er folgendem Schema folgt



Zum Schlusse ist noch ein stickstoffreicheres Produkt zu besprechen, das aus Desoxybenzoin bei Gegenwart von extremen Ueberschuss von Stickstoffwasserstoff erhalten wird. Es kommt durch gleichzeitige Einwirkung von 2 Iminresten und einem Molekül Stickstoffwasserstoff zustande und enthält dementsprechend 5 Stickstoffatome, die alle während einer einzigen Operation in stickstofffreies Ausgangsmaterial eingetreten sind. Nach den Ergebnissen, welche von der Untersuchung des Benzophenons vorlagen, war die Auffindung eines vom Desoxybenzoin

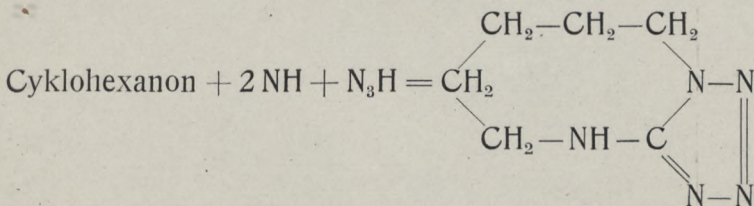
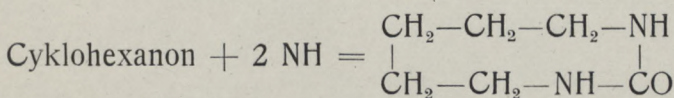
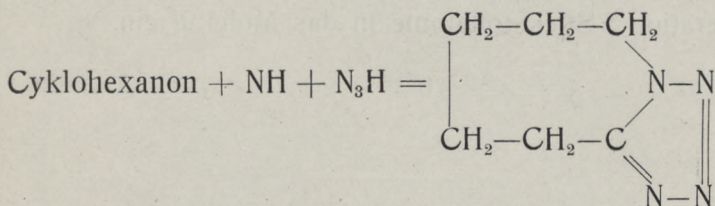
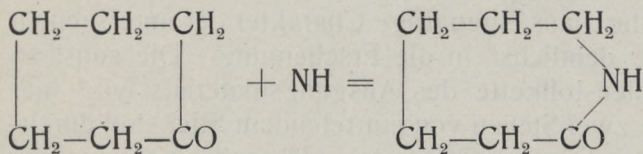
abgeleiteten Amidotetrazolabkömmlings hier nicht überraschend. Die Einwirkungsprodukte von Stickstoffwasserstoff unter unseren Reaktionsbedingungen auf Benzophenon lassen sich in folgender Reihe zusammenfassen



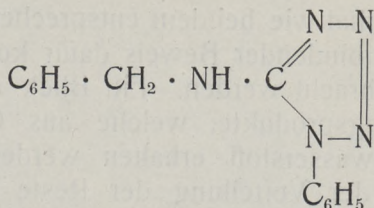
Während das Endprodukt der Gleichung III nur als untergeordnetes Nebenprodukt auftritt, kann das aus Gleichung IV hervorgehende Amidotetrazol unter geeigneten Bedingungen in sehr günstiger Ausbeute erhalten werden.

Beim Desoxybenzoin nun wurde ein obiger Gleichung III entsprechender Körper (Benzylphenylharnstoff) überhaupt nicht erhalten, dagegen entstand wiederum der Amidotetrazolabkömmling Phenylbenzylamidotetrazol, dessen Bildungsweise der obigen Gleichung IV entspricht, wenn ein sehr großer Ueberschuß von Stickstoffwasserstoffsäure (5 Mol auf 1 Mol Desoxybenzoin) vorhanden war. Es darf wohl mit großer Wahrscheinlichkeit angenommen werden, dass auch in diesem Amidotetrazol der Phenylrest die gleiche Stellung, nämlich am Ring-

stickstoff inne hat wie bei dem entsprechenden Tetrazol. Ein unbedingt bindender Beweis dafür konnte indessen noch nicht erbracht werden. Ein Blick auf die Reihe der Einwirkungsprodukte, welche aus Cyklohexanon und Stickstoffwasserstoff erhalten werden, lehrt aber, dass bezügl. der Verteilung der Reste das erhaltene Amidotetrazol dem entsprechenden Tetrazol denkbar nahe steht.



Die NH-Gruppe, um welche sich das Amidotetrazol (Gleichung IV) von dem Tetrazol (Gleichung II) unterscheidet, ist zwischen dem Tetrazolkohlenstoffatom und dem an diesen Kohlenstoff gebundenen Rest eingetreten. Das Gleiche müssen wir aus Analogiegründen bei dem vom Desoxybenzoin abgeleiteten Phenylbenzylamidotetrazol annehmen, dem wir deshalb die Struktur



zuerteilen.

In der Bildung von Amidotetrazolen aus Ketonen tritt der durchaus eigenartige Charakter der untersuchten Vorgänge deutlichst in die Erscheinung. Die sonst so feste Kohlenstoffkette des Ausgangsmaterials wird hier sogar an zwei Stellen von eintretendem Stickstoff durchbrochen, und insgesamt treten während einer einzigen Operation 5 Stickstoffatome in das Molekül ein.

Experimenteller Teil.

Es ist eingangs dargelegt worden, daß die Stickstoffwasserstoffsäure in Gegenwart von concentrirter Schwefelsäure oder anderen Katalysatoren in Stickstoff und dem Iminrest zerfällt und daß sich dieser Rest bei Gegenwart von Carbonylverbindungen leicht an diese anlagert. Da mit wasserfreier Stickstoffwasserstoffsäure nicht gearbeitet werden kann und wässrige Lösungen nicht in der gewünschten Weise reagieren, wird ein organisches, am besten indifferentes Lösungsmittel wie Benzol gewählt. Die Bildung von Anilin aus Benzol und NH ist dabei nicht zu befürchten, da bei Anwesenheit von Carbonylverbindungen die Anlagerung an diese viel rascher erfolgt als an das Benzol. Anilin wird nur dann als Nebenprodukt beobachtet, wenn bei einer Temperatur über 40° gearbeitet wird und ein erheblicher Stickstoffwasserstoffüberschuß vorhanden ist.

Aus der Verwendung benzolischer Stickstoffwasserstofflösungen ergibt sich die Notwendigkeit, unter kräftiger Rührung zu arbeiten, da concentrirte Schwefelsäure und Salze wie Chlorzink sich mit dem Benzol nicht mischen, bezw. sich darin nicht lösen. Ein vorzügliches Kriterium für Eintritt, Verlauf und Beendigung der Reaction, das oftmals schon Schlüsse auf das zu erwartende Endprodukt erlaubt, ist die Stickstoffentwicklung. Für jedes Mol zerlegter Stickstoffwasserstoffsäure treten theoretisch 22,4 Liter Gas auf. Es handelt sich also auch bei geringen Mengen Ausgangsmaterial um erhebliche Gasmengen, deren Messung wünschenswert ist, wobei es aber nicht auf äußerste Genauigkeit ankommt.

Bei den meisten Carbonylverbindungen geht die Umsetzung bei Zimmertemperatur mit ausreichender Geschwindigkeit, da aber die Reaktion selbst von Wärmeentwicklung begleitet ist, muß namentlich bei der Verarbeitung größerer Mengen das Reaktionsgefäß von aussen gekühlt werden, um eine Temperatur von 20–25° dauernd aufrecht zu erhalten. In einzelnen Fällen, namentlich bei den schwieriger reagierenden Diketonen muß man den Vorgang bei etwa 30–40° durchführen. Aus diesen Gesichtspunkten ergibt sich die Zusammenstellung der Apparatur, welche in folgendem kurz beschrieben werden soll:

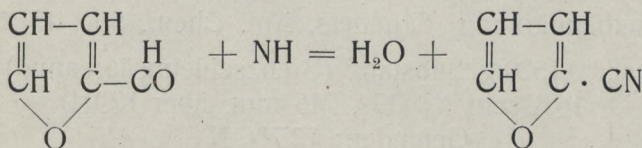
Als Reaktionsgefäß dient eine etwa 2 Liter fassende Pulverflasche mit breitem Hals, die mit einem mehrfach durchbohrtem Gummistopfen verschlossen ist. In der mittleren Bohrung steckt der in einer Quecksilberdichtung laufende Rührer; so ist es möglich unter gleichzeitigem Turbinieren den bei der Reaktion entstehenden Stickstoff aufzufangen und zu messen. Durch die äußeren Bohrungen führen zwei Tropftrichter, einer für die Schwefelsäure, ein anderer für das in Benzol gelöste Ausgangsmaterial bezw. die benzolische Stickstoffwasserstofflösung. Eine vierte Bohrung endlich führt den entwickelten Stickstoff durch eine mit Benzol beschickte Waschflasche zu einer Mariotte'schen Flasche von etwa 6 Liter Inhalt, die zur Gasmessung dient. Die ganze Apparatur wird wegen der großen Giftigkeit der Stickstoffwasserstofflösungen in einem gut ventilierten Abzug und so aufgebaut, daß das Reaktionsgefäß von außen leicht gekühlt oder bei Bedarf im Wasserbad mäßig erwärmt werden kann. Die Innentemperatur des Reaktionsgefäßes wird durch ein im Rührer eingeschmolzenes Thermometer gemessen; zum Ablesen der Temperatur wird das Rührwerk von Zeit zu Zeit kurz abgestellt.

Die fast ausschließlich verwendete benzolische Lösung der Stickstoffwasserstoffsäure bereitet man mit bester Ausbeute nach folgender Vorschrift:

Zwei Mol Natriumazid (130 gr.) werden in 150 ccm Wasser von 40° aufgeschlämmt, 600 ccm thiophenfreies Benzol dazu gegeben, der Rührer in Gang gesetzt und 60 ccm concentrirte Schwefelsäure ohne Kühlung ziemlich rasch zugetropft. Eine Innentemperatur von 40° soll dabei erreicht, aber nicht wesentlich überschritten werden, was durch die Geschwindigkeit des Zutropfens der Schwefelsäure und evtl. Kühlung erreicht wird. Nachdem das Natriumsulfat abgeschieden ist, wird das Benzol abgegossen. Es resultirt eine im Durchschnitt 2,5 n benzolische Stickstoffwasserstofflösung. Beim Nachrühren mit zweimal 300 ccm Benzol können noch 600 ccm einer ca. 0,3 n Lösung erhalten werden. Die Gesamtausbeute an Stickstoffwasserstoffsäure beträgt demnach ca. 85%. Wenn man auch bei Einhaltung der vorstehenden Vorschrift und Verwendung von einigermassen reinen Natriumazid (Handelsware Raschig) fast stets Lösungen von gleicher Stärke bekommt, so empfiehlt sich doch die titrimetische Kontrolle. Dazu werden 10 ccm der Benzollösung abpipettirt, mit einem bekannten Ueberschuß Normalnatronlauge gut durchgeschüttelt und der Laugenüberschuß mit Phenolphthalein zurücktitirt¹⁾.

Einwirkung von Stickstoffwasserstoff auf Furol.

Bildung von Brenzschleimsäurenitril.



34 g Furol werden in 121 ccm Benzol, enthaltend 15,2 g Stickstoffwasserstoff, gelöst und unter Rühren zu 100 ccm Benzol und 10 ccm concentrirter Schwefelsäure eingetropt. Die Gasentwicklung geht lebhaft von statten, im ganzen werden 10,2 Liter Gas gemessen. Für die

¹⁾ Vergl. Journ. f. pr. Chem. II, 58, 262 (1898).

angewendete Menge berechnen sich 9,92 Liter Stickstoff. Nach Trennung der Schichten wird das Benzol sorgfältig fraktioniert; es hinterläßt einen zwischen 130—150° übergehenden Rückstand, der bei nochmaligem Fraktionieren bei 145—148° siedet. Die Ausbeute an dieser Fraktion beträgt 28,5 g, d. i. berechnet auf Brenzschleimsäurenitril 94% der theoretisch möglichen Menge.

Aus der Schwefelsäureschicht lassen sich keine weiteren Substanzen gewinnen. Auch die Verwendung erheblich größerer Schwefelsäuremengen als in dem wiedergegebenen Versuch verwendet sind, gestaltet das Gesamtergebnis nicht anders. Das Brenzschleimsäurenitril wird zur Identifizierung durch Kochen mit verdünnter Natronlauge verseift, nachdem die saure Verseifung wegen weitgehender Verkohlung der Substanz nicht zum Ziel geführt hatte. Es empfiehlt sich bei der alkalischen Verseifung des Brenzschleimsäurenitrils nur kleinere Mengen auf einmal zur Anwendung zu bringen, da die Reaktion, zu deren Einleitung einige Zeit erforderlich ist, plötzlich explosiven Charakter annehmen kann. In einem Falle wurde dabei das Reaktionsgefäß unter scharfen Knall zertrümmert. Die Hydrolyse führt so fast ausschließlich zu dem bei 141° schmelzenden charakteristischen Amid der Brenzschleimsäure, während nur in geringem Umfange Ammoniakgeruch auftritt.

Das Amid zeigt mit Bromwasser und Natronlauge Dunkelblaufärbung (Sannders, Am. Chem. Soc. 15, 135)

Analyse: 0,1520 g Substanz (Brenzschleimsäureamid)

16,8 ccm N₂ (17°, 746 mm, über KOH)

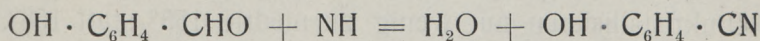
Gefunden: 12,7% N

Berechnet für C₅H₃ON: 12,6% N

Versuche durch Verwendung eines starken Ueberschusses von Stickstoffwasserstoffsäure die Bildung eines Tetrazols zu begünstigen, führten zu keinem anderen Ergebnis. Dabei wurden die Bedingungen sowohl bezüglich der Reaktionstemperatur als auch bezüglich der verwendeten Menge Schwefelsäure weitgehend variiert.

Einwirkung von Stickstoffwasserstoff auf Salicylaldehyd.

Bildung von Salicylsäurenitril.



24,4 g Salicylaldehyd (0,2 Mol) werden mit 100 ccm Benzol verdünnt und unter Turbinieren in eine im Reaktionsgefäß befindliche Mischung von 60 ccm concentrirter Schwefelsäure und 300 ccm benzolischer Stickstoffwasserstoffsäure enthaltend 0,2 Mol N_3H unter guter Außenkühlung mit Eis eingetropf. Die Innentemperatur beträgt zwischen 8 und 12°. Nach ca. 2 Stunden ist die lebhaft Gasentwicklung beendet. Das Volumen des entbundenen Stickstoffs beträgt 4,5 Liter. Die Schichten werden nun getrennt, das Benzol für sich sorgfältig destilliert, enthält aber keine Reaktionsprodukte. Hierauf wird die Schwefelsäureschicht mit Eis verdünnt und mit Aether mehrmals extrahiert. Nach dem Abdestillieren des Aethers hinterbleiben 16 g rohes Salicylsäurenitril, das erst nach der Vakuumdestillation und längerem Stehen zu Kristallen von Smp. 95° erstarrt. Durch Umlösen aus Tetrachlorkohlenstoff steigt der Smp. auf 98°, ein Mischschmelzpunkt mit einem Vergleichspräparat von Salicylsäurenitril zeigt keine Depression.

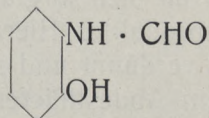
Bei Verwendung erheblich geringerer Mengen Schwefelsäure auf die gleiche Menge Salicylaldehyd und Stickstoffwasserstoff bleibt die Ausbeute an Salicylsäurenitril geringer, ohne daß außer unverändertem Salicylaldehyd andere Nebenprodukte gefunden wurden. Das gleiche gilt für die Verwendung von Eisenchlorid als Katalysator anstelle von concentrirter Schwefelsäure.

Analyse: 0,1540 g Substanz (Salicylsäurenitril)
 15,6 ccm N_2 (16°, 759 mm über KOH)
 Gefunden: 11,9% N
 Berechnet für $\text{C}_7\text{H}_5\text{ON}$: 11,76% N

Die Identifizierung des Salicylsäurenitrils geschah bei allen Versuchen auch durch Verseifen mit Natronlauge.

Nach beendeter Hydrolyse enthält die Lösung salicylsaures Natron; die Säure wird daraus durch Ansäuern mit starker Salzsäure ausgefällt. Sie schmilzt nach einmaligem Umkristallisieren nur wenig zu niedrig 155° statt 158°.

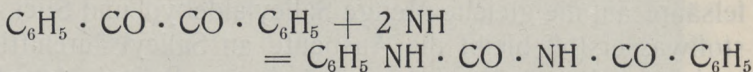
Ein anderer Teil des erhaltenen Salicylsäurenitrils wird nach Ber. 36, 580 (1903) mit starkem Ammoniakwasser verrieben. Es entsteht die charakteristische Ammoniakverbindung des Nitrils, die nach dem Umkristallisieren aus Benzol bei 142° schmilzt. Versuche durch Verwendung eines großen Ueberschusses von Stickstoffwasserstoffsäure die Bildung von Salicylsäurenitril zu Gunsten eines Tetrazols (Oxyphenyltetrazols) zurückzudrängen, blieben ebenso erfolglos, wie die oben erwähnten Versuche, welche die Bildung von Formyl - o - amidophenol von der Formel



anstreben. Salicylsäurenitril ist in allen Fällen das alleinige Reaktionsprodukt und entsteht in günstigster Ausbeute unter den wiedergegebenen Bedingungen.

Einwirkung von Stickstoffwasserstoff auf Benzil.

Bildung von Benzoylphenylharnstoff.



21,4 g Benzil (0,1 Mol) werden in 187 ccm Benzol, enthaltend 8,84 g Stickstoffwasserstoffsäure (0,2 Mol und kleiner Ueberschuß) gelöst und in das Reaktionsgefäß, das 100 ccm Benzol¹⁾ und 5 ccm concen-trierte Schwefelsäure enthält, eingetro-pft. Die Reaktion verläuft langsam und kann ohne Kühlung bei 18–25° unter Zutropfen von 30 ccm Schwefelsäure zu Ende geführt werden.

¹⁾ Das Benzol ist vorgelegt, um das Turbinieren von Anfang an zu ermöglichen.

Das entwickelte Gasvolumen beträgt 4,6 Liter bei 15,5° und 763 mm entsprechend 5,47 g N₂. Bei Zerfall von 0,2 Mol N₃H sind 5,6 g N₂ zu erwarten. Das Benzol wird von der Schwefelsäureschicht abgegossen und hinterläßt nach Abdestillieren einen Rückstand von 1 g unverändertem Benzil vom Smp. 90°. Aus der Schwefelsäure fallen beim Verdünnen mit Eis 22 g eines gelblichen noch etwas harzigen Produktes, das nach Umkristallisieren aus Alkohol bei 197° schmilzt. Erneutes Umlösen in Benzol erhöht den Schmelzpunkt auf 204°. Beim Mischen mit einem reinen Sammlungspräparat von Benzoylphenylharnstoff tritt keine Depression des Schmelzpunkts ein. Smp. des Benzoylphenylharnstoffs (Beilstein) 204°. Die Verluste beim wiederholten Umkristallisieren der Substanz sind bedeutend. Aus den erhaltenen 22 g Rohprodukt ließen sich in keinem Falle mehr als 4 g Benzoylphenylharnstoff rein herstellen, ohne daß sich andererseits Anzeichen dafür ergeben hätten, daß noch ein zweites wohldefiniertes Reaktionsprodukt in wesentlichen Mengen beigemischt wäre.

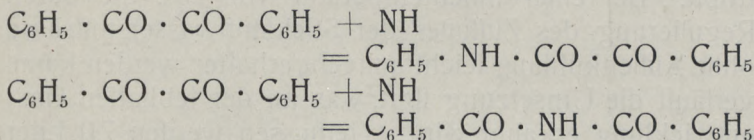
Analyse: 0,1580 g Substanz (Benzoylphenylharnstoff)

0,0728 g H₂O, 0,4050 g CO₂

Gefunden: 5,15% H, 69,93% C

Berechnet für C₁₄H₁₂O₂N₂: 5,00% H, 70,00% C

Es gelingt nicht, in das Benzil nur eine NH-Gruppe einzuführen, wofür nach den Gleichungen

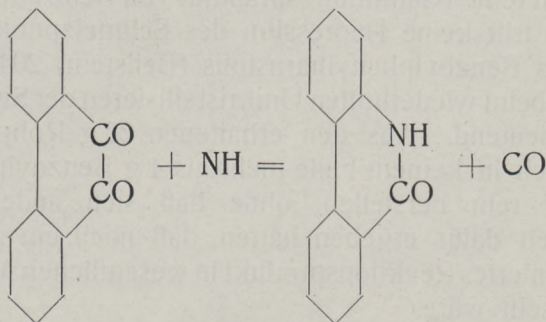


2 Möglichkeiten bestehen sollten. Auch bei Verwendung von molekularen Mengen Benzil und Stickstoffwasserstoffsäure (je 0,1 Mol) wird nur Benzoylphenylharnstoff gebildet, während die Hälfte des angewendeten Benzils unverändert zurückgewonnen wird.

Ebenso wenig gelang es andererseits durch Einwirkung eines starken N₃H-Ueberschusses (0,5 Mol N₃H auf

0,1 Mol Benzil) die Bildung eines Tetrazols zu erreichen. Auch hier war das Reaktionsprodukt ausschließlich Benzoylphenylharnstoff. Chlorzink war als Katalysator hier überhaupt unbrauchbar, die Gasentwicklung blieb bei dem Versuch so langsam, daß mit einer erheblichen Umsetzung auch bei 40° und längerer Ausdehnung des Versuchs nicht gerechnet werden konnte.

**Einwirkung von Stickstoffwasserstoff
auf Phenanthrenchinon. Bildung von Phenanthridon.**



20,8 g (0,1 Mol) Phenanthrenchinon werden im Reaktionsgefäß in 60 ccm concentrirter Schwefelsäure aufgeschlämmt, 75 ccm Benzol zwecks Erleichterung der Umrührung beigegeben und im Laufe von ca. 2 Stunden 100 ccm Benzol enthaltend 10,76 g (0,25 Mol) N_3H zuge-
tropft. Bei einer Innentemperatur von 25°, die durch Regulierung des Zuflusses der Stickstoffwasserstoffsäure ohne Außenkühlung leicht aufrecht erhalten werden kann, verläuft die Umsetzung flott, was an der lebhaften Gasentwicklung erkannt wird. Gemessen werden 7,0 Liter Gas (10°, 765 mm) entsprechend 8,5 g Stickstoff. Für 0,1 Mol N_2 berechnet sich 2,8 g Stickstoff. Die Schichten werden nun getrennt, das Benzol, welches beim Abdestillieren keinen Rückstand hinterläßt, kann weggegeben werden. Nach Verdünnen der Schwefelsäureschicht mit Eis fällt eine hellgraue Substanz aus. Die Ausbeute an sorgfältig bei 150° getrocknetem Rohprodukt beträgt

18,5 g = 95% der Theorie. Es wird aus Nitrobenzol unter Zusatz von Tierkohle umkristallisiert und schmilzt dann scharf bei 292°. An reiner Substanz werden 14 g erhalten. Smp. des Phenanthridons (Beilstein) 293°.

Analyse: 0,1568 g Substanz (Phenanthridon)
 0,0668 g H₂O, 0,4580 g CO₂

Gefunden: 4,77% H, 79,7% C

Berechnet für C₁₃H₉ON: 4,65% H, 79,97% C

0,1540 g Substanz (Phenanthridon)

9,7 ccm N₂ (14°, 752 mm über KOH)

Gefunden: 7,4% N

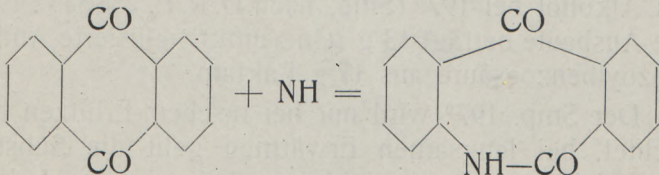
Berechnet für C₁₃H₉ON: 7,18% N

1 g des erhaltenen Phenanthridons wird zwecks weiterer Identifizierung in Wasserstoffatmosphäre der Zinkstaubdestillation unterworfen. Das sublimierte Reduktionsprodukt schmilzt nach dem Umlösen aus verdünntem Alkohol bei 107° (Phenanthridin Beilstein 104°); erhalten werden 0,8 g reines Phenanthridin.

Der Nachweis etwa abgespaltenen Kohlenoxyds durch Einschaltung einer Waschflasche mit Palladiumchlorurlösung in den Weg des entwickelten Gases blieb negativ. Dagegen war Kohlendioxyd deutlich nachzuweisen. Auch war das entbundene Gasvolumen erheblich größer, als der Theorie nach zulässig wäre.

Einwirkung von Stickstoffwasserstoff auf Anthrachinon.

Bildung von Amidobenzophenoncarbonsäure-Laktam.



20,8 g (0,1 Mol) Anthrachinon werden im Reaktionsgefäß in 60 ccm Benzol aufgeschlämmt, 75 ccm Benzol zugelegt

und im Laufe von ca. 2 Stunden 100 ccm Benzol enthaltend 10,76 g (0,25 Mol) N_3H zugetropft. Die Reaktion verläuft recht lebhaft, muß jedoch bisweilen erst durch Erwärmen auf 25° in Gang gebracht werden. Außenkühlung ist bei diesen Mengen kaum erforderlich, die Innentemperatur kann durch Regulierung der Geschwindigkeit des Zutropfens leicht zwischen 25 und 30° einreguliert werden. Die entbundene Gasmenge beträgt 3,15 Liter (13° , 763 mm) entsprechend 3,78 g N_2 (theoretisch 2,8 g N_2).

Aus der Schwefelsäureschicht, die das ganze Reaktionsprodukt enthält, fällt beim Verdünnen mit Eis eine hellgraue Substanz aus, die abfiltriert und gut mit Wasser gewaschen wird; das bei 150° getrocknete Rohprodukt wiegt 21,5 g, was einer Ausbeute von 96,4% entspricht. Nach dem Umkristallisieren aus Eisessig bleiben 19 g reine Substanz vom Smp. $246-49^\circ$; für das Laktam der Amidobenzophenoncarbonsäure (2 Amidobenzoyl-o-benzoesäure) wird im D. R. P. 258343 der Smp. 245° angegeben.

Analyse: 9,070 mg Substanz (Laktam der Amidobenzophenoncarbonsäure) 0,520 = 0,510 (korr. Pregl) ccm N_2 (20° , 752 mm)

Gefunden: 6,48% N

Berechnet für $C_{14}H_9O_2N$: 6,30% N

Zu weiterer Charakterisierung wird das Reaktionsprodukt durch kurzes Kochen mit starker Kalilauge hydrolysiert, wobei es allmählich in Lösung geht. Beim Neutralisieren der Lauge fällt die Amidobenzoylbenzoesäure in gelben Flocken aus und schmilzt nach dem Umkristallisieren aus Alkohol bei 197° (Smp. nach D. R. P. 258343 : 195°). Die Ausbeute beträgt 13 g reine umkristallisierte Amidobenzoylbenzoesäure aus 17 g Laktam.

Der Smp. 197° wird nur bei raschem Erhitzen beobachtet, bei langsamen Erwärmen geht die Substanz ohne sichtbare Gasentwicklung wieder in das Laktam über und schmilzt dann erst bei $245-46^\circ$. Wird endlich die Substanz im Schmelzpunktsröhrchen in den auf 220°

vorgewärmten Apparat eingeführt, so schmilzt sie unter stürmischer Gasentwicklung (Wasserabspaltung), erstarrt wieder, um dann von neuem bei 245—46° zu schmelzen. Diese charakteristische Eigenheit des Schmelzpunkts ist in der Literatur nicht erwähnt.

Analyse: 7,680 mg Substanz (2 Amidobenzoyl-o-benzoesäure) 0,392 = 0,384 (Korr. Pregl) ccm N₂ (16° 746 mm)

Gefunden: 5,8% N

Berechnet für C₁₄H₁₁O₃N: 5,8% N

Einwirkung von Stickstoffwasserstoff auf 2 Amidobenzoyl-o-benzoesäure.

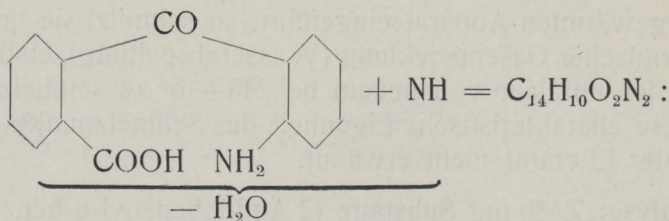
12 g (0,05 Mol) Aminobenzophenoncarbonsäure werden in 30 ccm concentrirter Schwefelsäure aufgeschlämmt, mit 75 ccm Benzol versetzt und 30 ccm Benzol enthaltend 3,22 g (0,075 Mol) N₃H zugetropft. Bei einer Innentemperatur von 20—30° geht die Einwirkung unter lebhafter Stickstoffentwicklung vor sich. Außenkühlung ist bei den verwendeten Mengen nicht erforderlich. Erhalten werden 1,5 Liter Gas (theoretisch 1,1 Liter). Das Benzol erweist sich frei von Reaktionsprodukten. Die Schwefelsäureschicht wird mit Eis verdünnt, wobei sich ein gelbes Produkt abscheidet, dessen Menge sich bei längerem Stehen in der Kälte noch vermehrt. Da es nach dem Absaugen und Waschen mit wenig Wasser kräftige Sulfatreaktion gibt, wird es mit verdünntem Ammoniakwasser verrieben, abgesaugt, aus Alkohol umkristallisiert und getrocknet. Der Schmelzpunkt 194° ändert sich auch bei wiederholtem Umkristallisieren aus Alkohol oder Benzol nicht mehr. Das Gemisch mit dem Ausgangsmaterial (Smp. 197°) zeigt starke Schmelzpunktsdepression.

Analyse: 8,180 mg Substanz

0,870 = 0,854 (korr. Pregl) ccm N₂ (18°, 744 mm)

Gefunden: 11,98% N

Berechnet für 11,76% N



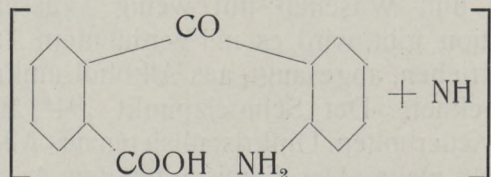
Von dem obigen Produkt werden im ganzen nur 4 g erhalten. Daneben findet sich ein zweites Reaktionsprodukt in der schwefelsauren Mutterlauge und kann daraus beim Neutralisieren mit Natronlauge ausgefällt werden. Es löst sich in verdünntem Ammoniakwasser und wird auf diese Weise von ammoniakunlöslichen Verunreinigungen abgetrennt. Die Lösung wird im Vacuum eingedampft und der trockene Rückstand in einem Verbrennungsrohr im Stickstoffstrom sublimiert. Dabei werden gut ausgebildete gelbe Kristalle erhalten (Ausbeute 4 g), die bei raschem Erhitzen unter Gasentwicklung bei 160° schmelzen. Höher erhitzt erstarrt der Schmelzfluß wieder, um von neuem bei 257° zu schmelzen. Bei langsamen Erhitzen tritt Schmelzen überhaupt erst bei 257° ein.

Analyse: 4,820 mg Substanz

0,460 = 0,450 (korr. Pregl) ccm N_2 (18° 752 mm)

Gefunden: 10,8% N

Berechnet für $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_3\text{N}_2$: 10,94% N

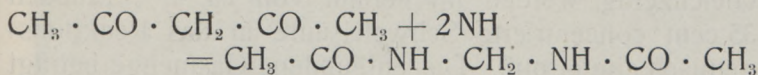


Der Körper ist in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln unlöslich oder doch so schwer löslich, daß die Reinigung durch Sublimation vorzuziehen ist.

Für die Konstitution der beiden Reaktionsprodukte bestehen noch keine weiteren Anhaltspunkte.

Einwirkung von Stickstoffwasserstoff auf Acetylaceton.

Bildung von Methylendiacetamid.



10 g (0,1 Mol) Acetylaceton in 44 ccm Benzol, enthaltend 4,73 (0,11 Mol) g N_3H , gelöst werden in 100 ccm Benzol unter Rührung eingetropft. Als Katalysator werden ca. 15 ccm concen trierte Schwefelsäure gleichfalls allmählich zuge tropft. Bei einer Temperatur von 25–28°, zu deren Aufrechterhaltung zeitweise Kühlung des Reaktionsgefäßes erforderlich ist, geht die Stickstoffentwicklung lebhaft vor sich. Gemessen werden 2,2 Liter Gas (16°, 762 mm) entsprechend 2,60 g N_2 (theoretisch 2,8 g N_2).

Nach Beendigung der Gasentwicklung werden die Schichten getrennt, das Benzol enthält keine Reaktionsprodukte. Die Schwefelsäureschicht wird mit Eis verdünnt und zweimal mit Aether ausgeschüttelt. Die getrocknete ätherische Lösung hinterläßt nach Abdestillieren des Lösungsmittels einen bei 135° siedenden Rückstand, der unverändertes Ausgangsmaterial ist. Die schwefelsaure Lösung wird mit Natronlauge neutralisiert, im Vacuum bis zur Trockenheit eingedampft und zweimal mit absolutem Alkohol extrahiert. Die alkoholische Lösung hinterläßt nach Abdestillieren einen von anorganischen Salzen freien Rückstand, im Ganzen 6 g. Nach dem Umkristallisieren aus wenig Alkohol schmilzt der Körper bei 196° und wird durch Mischschmelzpunkt mit einem nach Ber. 25, 310 hergestellten Vergleichspräparat als Methylendiacetamid erkannt.

Dieser Vorversuch hat ergeben, daß bei Verwendung monomolekularer Mengen Acetylaceton und Stickstoffwasserstoff die Hälfte des Diketons unangegriffen bleibt, während in den Rest gleich 2 NH Gruppen eintreten. Es werden deshalb bei Wiederholung des Versuchs 20 g (0,2 Mol) Acetylaceton in 160 ccm Benzol enthaltend 17,2 g (0,4 Mol) N_3H gelöst und in 100 ccm Benzol ein-

getropft, welche im Reaktionsgefäß vorgelegt sind, um eine Rührung gleich von Anfang an zu ermöglichen. Gleichzeitig werden im Verlauf von ca. $2\frac{1}{2}$ Stunden 35 ccm concentrirte Schwefelsäure in das Reaktionsgemisch eingetroppt. Die entbundene Gasmenge beträgt 9 Liter (14° , 750 mm) entsprechend 10,6 g N_2 . Erwartet werden theoretisch 11,2 g N_2 . Die Benzolschicht, welche kein Reaktionsprodukt enthält, wird verworfen, die Schwefelsäure mit Eis verdünnt, vorsichtig mit starker Natronlauge neutralisiert und im Vakuum zur Trockne eingedampft. Dem staubtrocknen Salzurückstand wird das Reaktionsprodukt durch Extrahieren mit absolutem Alkohol entzogen und die alkoholische Lösung abdestilliert. Es hinterbleiben 21 g Rohprodukt. Durch fraktionierte Kristallisation aus acetonhaltigen Alkohol wird das Rohprodukt in zwei Fraktionen zerlegt, von denen die eine nach mehrmaligem Umkristallisieren für sich bei 196° schmelzende das zu erwartende Methylendiacetamid ist, die Menge desselben dürfte etwa 50% des Rohprodukts betragen. Der zweite Körper ist in acetonhaltigem Alkohol leichter löslich und scheidet sich erst nach dem Einengen der Mutterlauge aus. Er schmilzt, nochmals für sich umkristallisiert, bei 140° scharf. Dieser Schmelzpunkt ändert sich auch bei wiederholtem Umkristallisieren nicht mehr.

Die mikroskopische Untersuchung einer aus Wasser langsam kristallisierten Probe dieses Körpers zeigt stark doppelbrechende Nadeln, parallel und senkrecht zur Längsrichtung auslöschend, neben einer anscheinend blättrigen Grundmasse. Dieser Befund legt die Vermutung nahe, daß der Körper nicht einheitlich ist. Im Widerspruch mit dieser Vermutung steht der außerordentlich scharfe Schmelzpunkt und die Tatsache, daß der Schmelzfluß schon wenige Grad unterhalb der Schmelztemperatur wieder kristallinisch erstarrt. Es kann an Mischkristalle gedacht werden, eine Annahme, die vor allem durch die Ergebnisse der Analyse und der hydrolytischen Spaltung nahegelegt wird.

Analyse: 0,1430 g Substanz

0,0953 g H₂O, 0,2435 g CO₂

Gefunden: 7,46% H, 46,45% C

Berechnet für C₅H₁₀O₂N₂ : 7,69% H, 46,15% C

3,560 mg Substanz

0,695 = 0,681 (korr. Pregl) ccm N₂ (17° 748 mm)

Gefunden: 22,17% N

Berechnet für C₅H₁₀O₂N₂ : 21,54% N

Hydrolytische Spaltung:

Ca. 0,5 g Substanz werden mit 10 ccm verdünnter Salzsäure im Einschlußrohr 3 Stunden lang auf 150° erhitzt. Das abgekühlte Einschlußrohr hat beim Oeffnen keinen Druck, der Rohrinhalt riecht schwach essigähnlich. Er wird am absteigenden Kühler abdestilliert, das Destillat ammoniakalisch gemacht, eingedampft und auf Essigsäure geprüft; der Nachweis ist positiv aber undeutlich. Der Rohrinhalt wird dann auf dem Wasserbad zur Trockenheit eingedampft und der Rückstand mit alkoholischer Salzsäure in der Wärme digeriert. Ungelöst bleibt Chlorammonium (etwa die Hälfte des Rückstands), das mikroskopisch und durch Reaktionen identifiziert wird. Der alkoholisch salzsaure Extrakt hinterläßt beim Eindampfen gut kristallisierendes Methylaminchlorhydrat, das auf Ton abgepreßt bei 160—180° schmilzt. Beim Befeuchten mit starker Kalilauge entwickeln sich brennbare Dämpfe, die kräftig nach Methylamin riechen. Die weitere Identifikation geschieht über das Platinsalz, das gleichzeitig mit einem Vergleichspräparat und einer Mischprobe unter vorhergehender Schwarzfärbung bei 235° schmilzt. Ein mit größeren Mengen wiederholter Versuch liefert das gleiche Ergebnis, vielleicht mit der Abweichung, daß die gefundene Menge Chlorammonium etwas weniger als 50% des gesamten Eindampfrückstandes des Einschlußrohrinhalts beträgt.

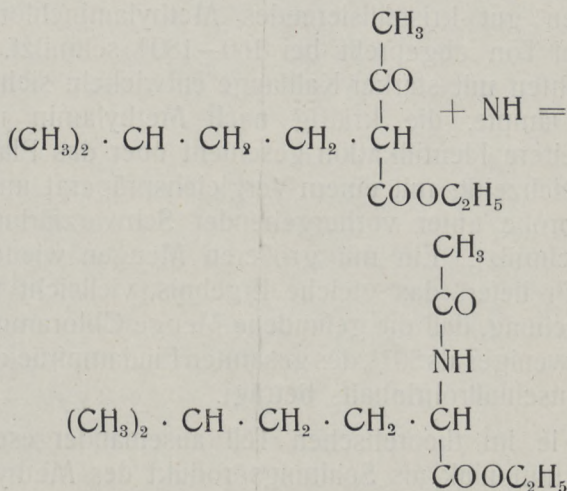
Wie im theoretischen Teil auseinandergesetzt ist, muß Ammoniak als Spaltungsprodukt des Methylendia-

cetamids erwartet werden. Methylamin kann aus Methylendiacetamid nicht entstehen. Als zweites Reaktionsprodukt könnte Malonsäuredimethylamid erwartet werden. Dieses müßte bei der Spaltung Methylamin, Essigsäure und Kohlensäure liefern. Malonsäuredimethylamid schmilzt zwar ähnlich wie das hier vorliegende Produkt (136°), konnte aber kein Ammoniak bei der Spaltung ergeben. Das endlich noch als Reaktionsprodukt denkbare Acetursäuremethylamid konnte gleichfalls kein Ammoniak liefern.

Um sicher zu stellen, daß Acetursäure unter den Spaltungsbedingungen nicht unter Ammoniakabtrennung zerfallen kann, wird 1 g Acetursäure mit verdünnter Salzsäure 3 Stunden auf 150° erhitzt, der Rohrinhalt zur Trockne gedampft und mit wenig alkoholischer Salzsäure kurz gekocht. Es kristallisiert in prächtigen Nadeln der salzsaure Glycinester, der mit einem Vergleichspräparat identifiziert wird.

Einwirkung von Stickstoffwasserstoffsäure auf Isoamylacetessigester.

Bildung von Acetylaminoisoamylester.



40 g (0,2 Mol) Isoamylacetessigester (Kahlbaum) werden gleichzeitig mit 50 ccm gesättigter alkoholischer Salzsäure aus 2 Tropftrichtern unter Rührung in 240 ccm Benzol eingetropt, welche 25,8 g (0,6 Mol) Stickstoffwasserstoff enthalten. Nachdem ca. 1 Liter Gas abgespalten ist, läßt die Stickstoffentwicklung nach; um sie in Gang zu erhalten, muß die Innentemperatur durch mäßige Erwärmung von außen auf 35° gebracht und gleichzeitig weitere 50 ccm alkoholischer Salzsäure zugetropft werden. Im Ganzen werden 150 ccm alkoholischer Salzsäure verbraucht, ohne daß es trotz weiterer Steigerung der Temperatur bis auf 40° gelingt, die Reaktion ganz zu Ende zu führen.

Nach etwa 3 stündiger Dauer des Versuchs sind 4,5 Liter Gas (12°, 756 mm) entstanden entsprechend 5,36 g N₂. Zu erwarten wären 5,6 g N₂. Das Lösungsmittel wird nun aus dem Wasserbad in vorgelegtes Wasser (Vorsichtsmaßregel zur Vermeidung von Stickstoffwasserstoffexplosionen) abdestilliert und schließlich im Vakuum alle flüchtigen Bestandteile entfernt. Es hinterbleiben 42,5 g eines halbfesten Rohproduktes, das indessen noch erhebliche Mengen unveränderten Ausgangsmaterials enthält. Im Büchnertrichter scharf abgesaugt und aus Ligroin umkristallisiert, hinterbleiben 20 g Acetylaminoisoamylessigester vom Schmelzpunkt 71°. Der Körper wird mit einem Sammlungspräparat identifiziert.

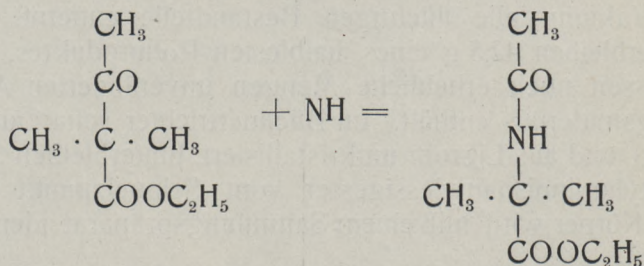
Für die Gewinnung von Acetylaminoisoamylessigester bedeutet die Verwendung von alkoholischer Salzsäure als Katalysator gegenüber der Schwefelsäure keinen Fortschritt. Während mit Schwefelsäure ca. 80% der theoretischen Ausbeute erreicht werden konnte, sind hier 50% noch nicht erreicht worden. Die Reaktion verläuft mit alkoholischer Salzsäure zu träge, sodaß erhebliche Mengen Ausgangsmaterial unverändert zurückgewonnen werden. Daß trotzdem nahezu die theoretisch zu erwartende Gasmenge abgespalten worden ist, beruht

darauf, daß bei der verhältnismäßig hoch liegenden Innentemperatur (bis 40°), welche wegen der Trägheit der Einwirkung gewählt werden muß, nicht unerhebliche Mengen Stickstoffwasserstoff unter Hydrazin- und Anilinbildung zerfallen, wie dies eingangs im theoretischen Teil auseinandergesetzt worden ist.

Ein Versuch unter Einleiten von HCl-Gas in die benzolische Stickstoffwasserstoffsäure die Ausbeute zu verbessern, bleibt ohne Erfolg. Zwischen Reaktionsgefäß und Gasometer wird eine Waschflasche mit Natronlauge geschaltet. Der Ester wird zugetropft, nachdem das Benzol mit Salzsäuregas gesättigt ist. Trotz Erhöhen der Temperatur auf 40° durch Anwärmen kommt die sehr träge Gasentwicklung schon zum Stillstand, nachdem ein Fünftel der zu erwartenden Gasmenge gemessen ist.

Einwirkung von Stickstoffwasserstoff auf Dimethylacetessigester.

Bildung von Acetylaminodimethylester.



31,6 g (0,2 Mol) Dimethylacetessigester werden in 240 ccm Benzol, enthaltend 25,8 g (0,6 Mol) N₃H im Reaktionsgefäß gelöst und gesättigte alkoholische Salzsäure zuge-
 tropft. Insgesamt werden 450 ccm alkoholischer Salzsäure verbraucht, um die Reaktion zu Ende zu führen. Im Anfang erfolgt die Gasabspaltung träge, wird aber lebhafter, als die Innentemperatur durch Einstellen des Reaktionsgefäßes in warmes Wasser auf 25 – 28° kommt. Gemessen werden 4,5 Liter Gas (11°, 745 mm) entsprechend 5,27 g N₂ (theoretisch 5,6 g N₂).

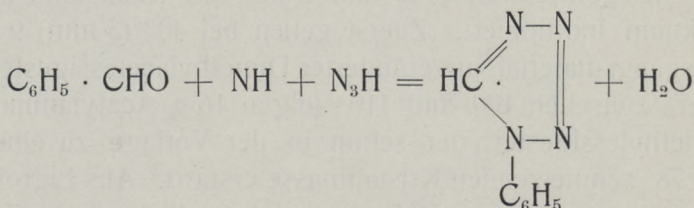
Nachdem im Vakuum fast alles Lösungsmittel abdestilliert ist, wird starke Kalilauge zugegeben, das abgeschiedene Oel mit Aether aufgenommen, die ätherische Lösung getrocknet, abdestilliert und der Rückstand im Vakuum fraktioniert. Zuerst gehen bei 40° (3 mm) 9 g Ausgangsmaterial, unveränderter Dimethylacetessigester, über, zwischen 100 und 110° folgen 16 g Acetylamidodimethylessigester, der schon in der Vorlage zu einer bei 78° schmelzenden Kristallmasse erstarrt. Aus Ligroin unter Zusatz von wenig Benzol umkristallisiert schmilzt der Ester nur wenig niedriger als ein reines Vergleichspräparat (82–83°). Der Mischschmelzpunkt zeigt keine Depression. Nach Abzug der 9 g Ausgangsmaterial, welche unverändert wieder erhalten werden, beträgt die Gesamtausbeute 71% der Theorie.

Hier wird mit der Verwendung von alkoholischer Salzsäure gegenüber der Schwefelsäure bezüglich der Ausbeute ein Fortschritt erzielt, der wohl damit zusammenhängt, daß es möglich ist, das gesamte Lösungsmittel nach beendeter Reaktion im Vakuum abzudestillieren, während der gebildete Acetylamidodimethylessigester aus der concentrirten Schwefelsäure nur schwer herausgearbeitet werden kann. Freilich muß die wesentlich schwächere katalytische Wirkung der alkoholischen Salzsäure in Kauf genommen werden, die besonders in der Rückgewinnung eines Teils des unveränderten Ausgangsmaterials zum Ausdruck kommt.

Versuche, durch Einleiten von gasförmiger Salzsäure in das Reaktionsgemisch eine weitere Verbesserung der Methodik zu erzielen, haben nicht zum Ziele geführt. Die Salzsäurekonzentration, welche im Benzol erreicht wird, ist offenbar zu gering, als daß eine erhebliche Spaltung von Stickstoffwasserstoffsäure eintreten könnte.

Einwirkung eines Ueberschusses von Stickstoffwasserstoff auf Benzaldehyd.

Bildung von Phenyltetrazol.



Die Einwirkung von Stickstoffwasserstoffsäure unter dem Einfluß von concentrirter Schwefelsäure auf Benzaldehyd ist von K. F. Schmidt bereits unter verschiedenen Bedingungen studirt worden¹⁾, wobei festgestellt war, daß Benzonitril und Formanilid nebeneinander gebildet werden. Andere Reaktionsprodukte konnten nicht beobachtet werden. Bei Verwendung von Schwefelsäure als Katalysator haben auch meine Versuche, die die Gewinnung des Phenyltetrazols durch Verwendung eines größeren Ueberschusses von Stickstoffwasserstoffsäure anstreben, nur Formanilid und Benzonitril geliefert. Auch Chlorzink als Katalysator lieferte kein anderes Ergebnis. Dagegen konnte bei Verwendung von Eisenchlorid die Bildung von Phenyltetrazol in geringem Umfang erzwungen werden.

53 g (0,5 Mol) frisch destillirter Benzaldehyd werden in 500 ccm Benzol enthaltend 64,5 g (1,5 Mol) Stickstoffwasserstoff gelöst und langsam in das Reaktionsgefäß eingetropft, welches 100 g wasserfreies Eisenchlorid und 100 ccm Benzol enthält. Durch Außenkühlung mit Eiswasser wird eine Innentemperatur von 10—15° aufrecht erhalten. Im Laufe von ca. 3 Stunden werden 12,5 Liter Gas (12°, 750 mm) entbunden, worauf die Reaktion zum Stillstand kommt. Gefunden sind somit 14,8 g Stickstoff (theoretisch 14 g)

¹⁾ D. R. P., K. 86640 IV/120.

Nach Zugabe von Wasser bis zur völligen Lösung des Eisenchlorids werden die Schichten getrennt, der benzolische Anteil mit Tierkohle entfärbt und die Hauptmenge des Benzols abdestilliert. Aus dem Rückstand wird das Benzotrifluorid durch Abdestillieren im Vakuum bei 80° und 20 mm entfernt. (31 g Benzotrifluorid). Der nun noch verbleibende Rückstand erstarrt zu Kristallen, die nach zweimaligem Umlösen aus Wasser bei 68° schmelzen. Der Mischschmelzpunkt mit einem Vergleichspräparat N-Phenyltetrazol zeigt keine Depression.

Analyse: 0,1540 g Substanz (N-Phenyltetrazol)

0,0555 g H₂O, 0,3248 g CO₂

Gefunden: 4,03% H, 57,52% C

Berechnet für C₇H₆N₄: 4,14% H, 57,53% C

0,1270 g Substanz (N-Phenyltetrazol)

41,2 ccm N₂ (14°, 755 mm über KOH)

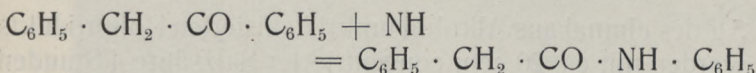
Gefunden: 38,4% N

Berechnet für C₇H₆N₄: 38,6% N

Die Reinigung des N-Phenyltetrazols ist auch über die schwerlösliche Quecksilberchloridmolekülverbindung möglich, welche man durch Vermischen der alkoholischen Lösungen der Komponenten in Form eines dicken weißen Niederschlages bekommt, der aus heißem Alkohol umkristallisiert werden kann.

Einwirkung von Stickstoffwasserstoff auf Desoxybenzoin.

Bildung von Phenylacetanilid.



16 g (0,082 Mol) Desoxybenzoin¹⁾ werden in 66 ccm Benzol, enthaltend 3,61 g (0,082 Mol) Stickstoffwasserstoff gelöst und unter Turbinieren zu einem Gemisch von 5 ccm Schwefelsäure und 100 ccm Benzol eingetropft. Nachdem die langsam verlaufende Reaktion bei allmäh-

¹⁾ Dargestellt nach Ber. **35**, 912.

lichem Zusatz von weiteren 15 ccm Schwefelsäure zum Stillstand gekommen ist, sind 1,8 Liter Stickstoff (13,5°, 757 mm) = 2,14 g N₂ entstanden. Theoretisch wären 2,29 g N₂ zu erwarten. Die beiden Schichten des Reaktionsgemisches werden jetzt getrennt und das Benzol destilliert. Es enthält keine Reaktionsprodukte. Beim Verdünnen der Schwefelsäureschicht mit Eis scheidet sich ein zähes Oel ab, das mit Aether aufgenommen wird. Dann wird die schwefelsaure Schicht mit starker Kalilauge neutralisiert und erneut ausgeäthert. Die beiden ätherischen Auszüge werden nach dem Trocknen abdestilliert und hinterlassen 4 bzw. 12 g einer kristallinischen noch etwas klebrigen Substanz. Die Gesamtausbeute an Rohprodukt beträgt also 16 g = 93% der Theorie. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol werden beide Rückstände getrennt in Benzol gelöst und mit Ligroin gefällt. Die abgeschiedenen kristallinischen Produkte zeigen den Schmelzpunkt 110° und sind identisch. (Mischprobe.) Erneutes Umlösen aus Alkohol erhöht den Schmelzpunkt auf 113°. Ein Gemisch mit einem Sammlungspräparat von Phenylacetanilid zeigt keine Depression des Schmelzpunkts.

Analyse: 0,1463 g Substanz (Phenylacetanilid)

0,0834 g H₂O, 0,4268 g CO₂

Gefunden: 6,36% H, 79,6% C

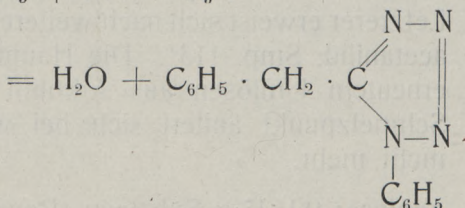
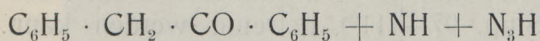
Berechnet für C₁₄H₁₃ON: 6,21% H, 79,62% C

Spaltung:

5 g des einmal aus Alkohol umkristallisierten Rohprodukts werden mit ca. 20 ccm concentrirter Salzsäure 4 Stunden lang im Einschlußrohr auf 120° erhitzt. Der am Boden des Rohres befindliche rote Kuchen wird in Alkohol gelöst. Durch Fällen der Lösung mit Aether entstehen blättrige farblose Kristalle, die bei 74–75° schmelzen. Der Mischschmelzpunkt mit Phenylelessigsäure sinkt nicht. In der wässrigen Flüssigkeit des Einschlußrohrinhalts wird Anilin mit sämtlichen Anilinreaktionen nachgewiesen.

Einwirkung eines Ueberschusses von Stickstoffwasserstoff
auf Desoxybenzoin.

Bildung von Benzylphenyltetrazol.



49 g Desoxybenzoin (0,25 Mol) werden in 100 ccm Benzol gelöst und in 294 ccm einer 2,55 n benzolischen Stickstoffwasserstofflösung eingetropt, die also 32,2 g N_3H , d. h. den dreifachen Ueberschuß (0,75 Mol) enthält. Gleichzeitig werden im Verlauf von etwa 2 Stunden unter kräftigem Turbinieren 25 ccm concentrirte Schwefelsäure eingetropt. Die Innentemperatur wird durch Kühlung auf etwa 14° gehalten. Im Ganzen werden 4,5 Liter Stickstoff (13°, 765 mm) entwickelt, entsprechend 5,41 g N_2 . Zu erwarten wären 7,0 g N_2 unter der Voraussetzung, daß nur die dem anwesenden Desoxybenzoin (0,25 Mol) entsprechende Menge Stickstoffwasserstoff (gleichfalls 0,25 Mol) in N_2 und NH aufgespalten wird. Der Ueberschuß des Azoimids wird theils unter Tetrazolbildung angelagert, theils bleibt er unverändert als Ueberschuß bestehen. Daß nicht ganz die theoretisch zu erwartende Stickstoffmenge auftritt, erklärt sich daraus, daß der Vorgang gegen Ende langsamer läuft und ein Teil des Desoxybenzoin (8 g, d. i. ca. ein Sechstel der angewendeten Menge) unverändert in der Benzolschicht wieder gefunden wird. Sonst enthält das Benzol keine weiteren Reaktionsprodukte.

Aus der Schwefelsäureschicht scheidet sich beim Verdünnen mit Eis ein zähes Oel ab, das mit Aether aufgenommen wird.

Die Aetherlösung hinterläßt nach dem Trocknen und

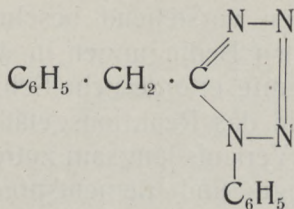
Abdestillieren 35 g eines hellgelb gefärbten kristallinischen Rohprodukts, das durch fraktionierte Kristallisation aus Alkohol in eine schwerer lösliche bei ca. 122° schmelzende Hauptfraktion (16 g) und einen in Alkohol leichter löslichen Anteil (Smp. 97—111°) getrennt werden kann. Letzterer erweist sich nach weiterer Reinigung als Phenylacetanilid, Smp. 113°. Die Hauptfraktion schmilzt nach erneutem Umlösen aus Alkohol scharf bei 123/4°, der Schmelzpunkt ändert sich bei weiterem Kristallisieren nicht mehr.

Analyse: 0,1645 g Substanz (Benzylphenyltetrazol)
 0,0812 g H₂O, 0,4310 g CO₂
 Gefunden: 5,5% H, 71,4% C
 Berechnet für C₁₄H₁₂N₄: 5,1% H, 71,2% C
 0,1533 g Substanz (Benzylphenyltetrazol)
 26,4 ccm N₂ (16°, 744 mm über KOH)
 Gefunden: 23,75% N
 Berechnet für C₁₄H₁₂N₄: 23,70% N

Das Produkt ist nach der Analyse und den bisherigen Erfahrungen über Bildung von Tetrazolen aus Carbonylverbindungen und überschüssigem Stickstoffwasserstoff bei Gegenwart von Schwefelsäure als Benzylphenyltetrazol anzusprechen. Löslichkeit des Benzylphenyltetrazols:

Wasser: unlöslich
 Aether: sehr schwer löslich
 Ligroin, Tetrachlorkohlenstoff: wenig löslich
 Benzol, absoluter Alkohol: löslich

Ueber die Stellung der Benzyl- und Phenylgruppe in dieser Verbindung kann ein recht sicherer Schluß nur aus dem früher beschriebenen Produkt der Einwirkung von einem Iminrest auf das Desoxybenzoin gezogen werden. Es entstand dort das Anilid der Phenylelessigsäure, wobei der Phenylrest an den Stickstoff getreten ist. Das gleiche ist nach den bisherigen Erfahrungen bei dem entsprechenden Tetrazol der Fall, welchem demnach die Formel

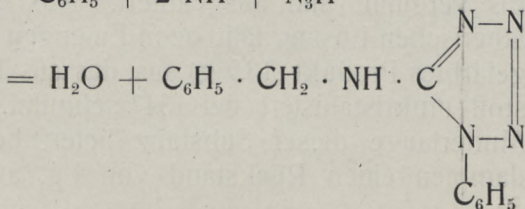
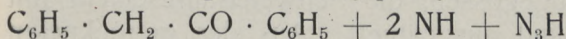


zukommen muß.

Die hydrolytische Spaltung, welche nach dem Schema Seite 27 Stickstoff, Kohlensäure, Benzylamin und Anilin liefert, gibt über die Stellung des Radikals naturgemäß keinen Aufschluß. 1,18 g Benzylphenyltetrazol werden mit wenig concentrirter Salzsäure ca. $\frac{3}{4}$ Stunden im Einschlussrohr auf 220° erhitzt. Das Rohr zeigt beim Oeffnen erheblichen Druck, in dem entweichenden Gas läßt sich Kohlensäure nachweisen. Der Rohrinhalt wird nun mit starker Kalilauge alkalisch gemacht, die Basen mit Aether ausgeschüttelt und durch Einleiten von Kohlensäure in die ätherische Lösung das Benzylamin als Carbonat gefällt. Nach dem Abfiltrieren des Benzylamincarbonats enthält die ätherische Lösung nur noch Anilin, das durch Einleiten von HCl als Chlorhydrat gefällt und durch sämtliche Anilinreaktionen identifiziert wird. Benzylamincarbonat schmilzt ebenso wie ein nach Ber. 23, 2971 hergestelltes Vergleichspräparat bei 100° , das Gemisch der beiden auf verschiedenen Wegen hergestellten Präparate zeigt keine Depression des Schmelzpunkts. Das gleiche gilt für die bei 258° schmelzenden Chlorhydrate.

Gleichzeitige Einwirkung von zwei Iminresten und einem Molekül Stickstoffwasserstoff auf Desoxybenzoin.

Bildung von Benzylphenylamidotetrazol.



Führt man den vorstehend beschriebenen Versuch unter sonst gleichen Bedingungen in der Weise durch, daß man die gesamte erforderliche Schwefelsäuremenge von vorneherein in das Reaktionsgefäß gibt, also nicht erst während des Verlaufs langsam zutropft, so wird eine grössere Gasmenge und dementsprechend auch ein weiteres Reaktionsprodukt aufgefunden, welches dem Eintritt von 2 NH Resten und von einem Molekül Stickstoffwasserstoff entspricht. Da beim erstmaligem Auffinden dieses Produkts das Reaktionsgemisch nach dem Rühren über Nacht stehen geblieben war, bestand die Vermutung, dass der zweite NH Rest erst während des Stehens in das bereits fertiggebildete Benzylphenyltetrazol eingetreten sein könnte. Als sich aber zeigen ließ, dass Benzylphenyltetrazol auch beim längerem Stehen mit benzolischer Stickstoffwasserstoffsäure und Schwefelsäure nicht verändert wird, mußte diese Möglichkeit ausscheiden. Zur Erzielung einer besseren Ausbeute an Benzylphenylamidotetrazol arbeitet man zweckmäßig mit einem grösseren Ueberschuss Stickstoffwasserstoff.

19,6 g Desoxybenzoin werden in 100 ccm Benzol gelöst und unter Rührung ohne Kühlung langsam in das Reaktionsgefäß eingetropft, das in 200 ccm Benzol 21,5 g Stickstoffwasserstoff (also fünffachen Ueberschuß) und 30 ccm Schwefelsäure enthält. Nachdem 4,3 Liter Stickstoff (14° , 755 mm) im Verlauf von ca. 3 Stunden aufgefangen sind (5,08 g N_2), kommt die Gasentwicklung langsam zum Stillstand. Der Aufspaltung von 2 Molekülen N_3H würden 5,6 g N_2 entsprechen. Nachdem das Reaktionsgemisch noch 24 Stunden gestanden hat, wird das Benzol abgegossen, die Schwefelsäureschicht mit Eis verdünnt und ausgeäthert. Aus der getrockneten ätherischen Lösung fällt beim Einengen ein schwachrosa gefärbtes Produkt (13,7 g) aus, das aus Tetrachlorkohlenstoff umkristallisiert bei 134° schmilzt. Die ätherische Mutterlauge dieser Substanz liefert bei völligem Eindampfen einen Rückstand von 4 g, aus dem sich 1 g

eines bei 108° schmelzenden Körpers rein abschneiden läßt, der mit dem früher beschriebenen Phenylacetanilid identisch ist. Die schwefelsaure Lösung, aus welcher durch Ausäthern diese Reaktionsprodukte entfernt sind, scheidet beim Stehen eine gut kristallisierte Verbindung von Smp. 254° ab. Es handelt sich um Hydrazinsulfat, das als Benzalazin identifiziert wird.

Löslichkeit des Benzylphenylamidotetrazols:

Wasser, Ligroin:	unlöslich
Aether:	sehr schwer löslich
Tetrachlorkohlenstoff:	schwer löslich
Benzol, absoluter Alkohol:	löslich

Analyse: 0,1595 g Substanz (Benzylphenylamidotetrazol)
0,0735 g H₂O, 0,3887 g CO₂

Gefunden: 5,15% H, 66,9% C

Berechnet für C₁₄H₁₃N₅: 5,18% H, 66,9% C

0,1280 g Substanz (Benzylphenylamidotetrazol)

31,6 ccm N₂ (über KOH) (23°, 749 mm)

Gefunden: 28,06% N

Berechnet für C₁₄H₁₃N₅: 27,91% N

Lebenslauf.

Ich, Kurt Robert Georg Briesewitz, bin als Sohn des prakt. Arztes Dr. med. Georg Briesewitz am 16. Juni 1896 in Danzig-Neufahrwasser geboren, evangelisch, verheiratet. Von 1905—1914 besuchte ich das Städt. Gymnasium zu Danzig und trat nach Ablegen des Notabituriums als Kriegsfreiwilliger in das Feldart. Rgt. Nr. 71 ein, in dem ich von 1914—1918 an der Front stand. Nach drei Monaten Grenzschutz begann ich März 1919 mein Studium auf der techn. Hochschule Danzig, hörte dort Herrn Geheimrat Professor Dr. Wohl, Professor Dr. v. Wartenberg, Professor Dr. Stremme, Professor Dr. Glimm, Professor Dr. Jellinek und legte Juli 1922 mein Diplom-Examen ab. Seit Dezember 1922 bin ich in der A.-G. Gebrüder Sulzer Ludwigshafen a. Rhein angestellt.

Die vorliegende Arbeit wurde im Laboratorium des Herrn Professor Dr. K. F. Schmidt in Heidelberg angefertigt.



II
608806

Lebenslauf.

Ich, Kurt Robert Georg Biesewitz, bin als Sohn des prakt. Arztes Dr. med. Georg Biesewitz am 10. Juni 1896 in Danzig-Neutauwasser geboren, evangelisch, verheiratet. Von 1905-1914 besuchte ich das Städt. Gymnasium zu Danzig und trat nach Ablegen des Notabituriums als Kriegsteilnehmer in das Feldart. Rgt. Nr. 71 ein, in dem ich von 1914-1918 an der Front stand. Nach drei Monaten Grenzschutz begann ich März 1919 mein Studium auf der techn. Hochschule Danzig, führte dort Herrn Geheimrat Professor Dr. Wolf, Professor Dr. v. Wartenberg, Professor Dr. Stiemme, Professor Dr. Götting, Professor Dr. Jellinek und legte Juli 1922 mein Diplom-Examen ab. Seit Dezember 1922 bin ich in der A.-G. Gebrüder Sulzer Ludwigshafen a. Rhein angestellt.

Die vorliegende Arbeit wurde im Laboratorium des Herrn Professor Dr. K. F. Schmidt in Heidelberg angefertigt.

