

Elemicin wird ausgeäthert, die Äther-Lösung mit CaCl_2 getrocknet und dann verdampft. Das zurückbleibende Elemicin wird im Vakuum destilliert. Die Ausbeute betrug 34 g vom Sdp.₁₇ 152–156° = 79%; zurückgewonnen wurden 9 g Na-Salz = 18%.

0.0320 g Sbst.: 0.0814 g CO_2 , 0.0224 g H_2O .

$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_3$ (208.1). Ber. C 69.23, H 7.75.

Gef. „ 69.37, „ 7.83.

Ozonisation von Elemicin.

Versuche, Elemicin mit 8-proz. Ozon zu ozonisieren, führten zu weitgehendem oxydativen Abbau. Es bildeten sich Ameisensäure, Oxalsäure und Essigsäure, neben einem braunen, alkali-löslichen Harz. — In Tabelle I ist eine Übersicht über eine Anzahl von Versuchen gegeben. Nr. 7 ist ein Versuch nach Mauthners Angaben; Benzol und Wasser setzen den O_3 -Gehalt in unkontrollierbarer Weise herab. Nr. 14–18 zeigen die Überlegenheit 1-proz. Ozons gegenüber höherprozentigem.

Der benutzte Ozon-Apparat war so beschaffen, daß die Ozon-Konzentration mit einer Genauigkeit von $\pm 0.2\%$, die Menge des Ozons mit $\pm 5\%$ bestimmt werden konnte. Als Ozonisations-Gefäß diente ein schmaler, hoher Zylinder, der mit Schliff verschließbar war, und in den ein Einleitungsrohr mit Siebplatte aus Sinterglas bis zum Boden eintauchte. Ein oben angebrachter Hahntrichter erlaubt das Einbringen der zu ozonisierenden Lösung, nachdem der Apparat bereits angeschlossen ist und unter Sauerstoff-Strom steht, wodurch das Eindringen von Lösung in die Siebplatte verhindert wird.

Die Reinigung des Essigesters geschieht am besten so, daß man sauer reagierenden Essigester mit Soda, dann mit Wasser wäscht und 24 Stdn. über Chlorcalcium trocknet. Danach wird er 8 Tage über frischem Chlorcalcium aufbewahrt, destilliert und unter Verwerfung des Vorlaufs nur die bei 76–77.5° konstant übergehende Fraktion in gut verschlossener Flasche ohne Trockenmittel zum Gebrauch aufbewahrt.

Ta-

Nr.	Elemicin g	Lösungsmittel	Temp.	Vol.-% O_3	Geschw.
7	10.0	30 ccm Benzol + 8 ccm Wasser	0°	8	$\frac{1}{4}$ l/min
14	5.2	30 ccm Essigester	–18/–12°	1.6	$\frac{1}{2}$ l/min
17	5.2	30 ccm Essigester	–18/–12°	1.6	$\frac{1}{2}$ l/min
18	5.2	30 ccm Essigester	–18/–12°	1	$\frac{1}{2}$ l/min
20	5.2	30 ccm Essigester	–18/–12°	1	$\frac{1}{2}$ l/min
21	5.2	30 ccm Essigester	–18/–12°	1	$\frac{1}{2}$ l/min
22	5.2	30 ccm Essigester	–18/–12°	1	$\frac{1}{2}$ l/min
23	5.2	30 ccm Essigester, gereinigt	–18/–12°	1	$\frac{1}{2}$ l/min
24	5.2	30 ccm Essigester, gereinigt	–18/–12°	1	$\frac{1}{2}$ l/min
26	31.2	180 ccm Essigester, gereinigt	–18/–12°	1	$\frac{1}{2}$ l/min
27	31.2	180 ccm Essigester, gereinigt	–18/–12°	1	$\frac{1}{2}$ l/min
28	10.4	60 ccm Essigester, gereinigt	–18/–12°	1	$\frac{1}{2}$ l/min

Aus dem Vergleich der Ozonisationen Nr. 18–21 mit Nr. 22, 23, 26 und 28 läßt sich genau erkennen, von welchem großem Einfluß die besondere Reinheit des Lösungsmittels auf die Ausbeute ist.

Arbeitsvorschrift.

a) Die Ozonisation: In der beschriebenen Apparatur wird ein 2% Ozon führender Sauerstoff-Strom von $\frac{1}{4}$ l/Min. Strömungs-Geschwindigkeit durch Beimischen eines Sauerstoff-Stromes von derselben Strömungs-Geschwindigkeit in einen 1% Ozon enthaltenden Sauerstoff-Strom von $\frac{1}{2}$ l/Min. Strömungs-Geschwindigkeit umgewandelt. Wenn der Gasstrom eingestellt und die Kühlmischung bereit ist, werden zur Bedeckung der Siebplatte etwa 50 ccm Essigester, dann 31.2 g Elemicin ($\frac{3}{20}$ Mol) und schließlich weitere 130 ccm Essigester durch den Hahn eingefüllt. Die Reaktions-Dauer beträgt 15 Stdn., entspr. 125% Ozon.

b) Die Hydrierung: 0.6 g des nach Busch und Stöve¹⁹⁾ bereiteten, 5% Palladiumhydroxyd enthaltenden Pd-CaCO₃-Katalysators werden in eine Schüttel-Ente mit 20–30 ccm Essigester eingefüllt, die Luft durch Wasserstoff verdrängt und der Katalysator bis zur Schwarzfärbung hydriert. Dann wird die Lösung des Ozonids in die bereits vorbereitete Ente eingesaugt und sofort hydriert. Die durchschnittlich beobachtete Hydrierungs-Geschwindigkeit beträgt 5–7 Stdn. für 31.2 g ozonisiertes Elemicin. Hierbei tritt häufig eine so starke Hydrierungs-Wärme auf, daß die Ente durch Auflegen nasser Tücher gekühlt werden muß. Nach beendeter Hydrierung wird vom Katalysator abfiltriert und die Essigester-Lösung mit 40 ccm techn. Bisulfit-Lauge geschüttelt. Die Flasche bleibt unter gelegentlichem Umschütteln 24 Stdn. stehen. Die weißen Blättchen der Bisulfit-Verbindung werden abgesaugt, 2-mal mit Essigester nachgewaschen und auf Ton getrocknet. Die Ausbeute beträgt 33.7 g = 72%. Das Filtrat wird 3-mal im Scheidetrichter mit konz. Sodalösung extrahiert und dann über CaCl₂ getrocknet; beim Abdampfen des Essigesters bleibt ein Öl zurück, das bei der nachfolgenden Vakuum-Destillation zwischen 2.5 und 4 g Elemicin = 7.5–13% und mehrere höher siedende Öle liefert. Aus der Sodalösung kann

belle I.

Dauer	% O ₃	H ₂ -Aufn. ccm %	Bisulfit- Verb. g %	Säure g %	Öle g	Elemicin zurück g %
4 ^h —	?	Wasser- Dampf-Z.	2.0 = 12	1.5 = 14	ja	5.5 = 55.0
1 ^h 20	100	890 = 150	3.5 = 45	0.6 = 12	ja	kein El.
1 ^h 20	100	760 = 125	(?)	(?)	ja	kein El.
2 ^h —	100	325 = 52	3.7 = 47	nein	(?)	(?)
1 ^h 30	75	255 = 44	2.2 = 29	0.4 = 8	?	?
2 ^h —	100	120 = 20	1.2 = 15	nein	?	?
2 ^h —	100	415 = 69	3.7 = 47	nein	2.6	2.2 = 42.0
2 ^h 30	125	385 = 64	4.5 = 58	nein	ja	2.2 = 42.0
2 ^h 30	125	360 = 60	4.3 = 53	nein	ja	1.6 = 31.0
15 ^h —	125	2730 = 76	33.7 = 72	2.1 = 6.2	0.0	2.4 = 7.7
15 ^h —	125	2400 = 66	29.8 = 63.3	2.2 = 7.0	11.2	4.0 = 12.8
5 ^h —	125	880 = 73	10.6 = 67.8	0.7 = 6.2	2.1	2.0 = 19.2

¹⁹⁾ Busch u. Stöve, B. 49, 1064 [1916].

Ta-

Vers. Nr.	Substanz	Lösungsmittel	Katalysator	Temp.
9	Nitril 3 g	Eisessig + HCl	Pd-Tierkohle 0.2 auf 0.8	18°
10	Nitril 1 g	Eisessig Falle! später + HCl	Pt Nr. 17 3-mal 0.05 g	18°
11	Nitril 0.9 g	Eisessig + Falle	Pd-Tierkohle 0.1 auf 0.4	18°
12	Nitril 6 g	Eisessig + HCl	Pd-Blutkohle nochmals zusam- men 0.5 auf 1.5	18°
13	Nitril 1 g	Essigester	3-mal Pd-CaCO ₃ je 0.2 g	18°
14	Nitril 1 g	Eisessig + HCl	Pd-Blutkohle 0.1 auf 0.3	18°

durch Ansäuern, 3-maliges Ausäthern, Trocknen des Äthers und Abdampfen die zugehörige Säure erhalten werden, die bei längerem Stehen in bräunlichen Nadeln krystallisiert. Die Ausbeute ist wechselnd, aber höchstens 2.2 g = 7%. Unter Berücksichtigung des zurückgewonnenen Elemicins beträgt die Ausbeute an Aldehyd somit 80–85%.

Charakterisierung des Aldehyds.

Semicarbazon: Alkohol. Semicarbazid-Lösung wurde zu $\frac{1}{9}$ der oben erhaltenen hydrierten Ozonid-Lösung, die also höchstens $\frac{1}{60}$ Mol Aldehyd enthalten konnte, gegeben, gut verkorkt und 6 Tage stehen gelassen. Häufiges Reiben mit einem Glasstab förderte die Krystallisation; nach 6 Tagen wurde abgesaugt und mit Alkohol nachgewaschen. Es wurden 2.9 g = 66% vom Schmp. 115–125° erhalten, die nach 2-maligem Umkrystallisieren aus Wasser 1.4 g vom konstanten Schmp. 191° ergaben.

0.0270 g Sbst.: 0.0532 g CO₂, 0.0160 g H₂O.

C₁₂H₁₇O₄N₃ (267.1). Ber. C 53.90, H 6.42.

Gef. „ 53.75, „ 6.63.

Oxim: 12.3 g Bisulfit-Verbindung werden in der kalt gesättigten wäßrigen Lösung von 3.3 g (1.2 Mol) Hydroxylamin-Chlorhydrat suspendiert; dazu wird die gesättigte Lösung von 11.0 g Soda gegeben. Über Nacht krystallisieren 8.3 g Roh-oxim = 93% in kugeligen Aggregaten aus. Von anorganischen Beimengungen werden sie mittels Methylenchlorids befreit. Es bleiben 6.8 g Oxim = 77% zurück, die nach dem Animpfen langsam, aber vollständig krystallisieren. Zur Weiterverarbeitung ist es rein genug. Zur Reindarstellung wird es am besten 2-mal im Hochvakuum destilliert, es zeigt dann den Schmp. 67°.

0.0286 g Sbst.: 0.0614 g CO₂, 0.0176 g H₂O.

C₁₁H₉O₄N (225.1). Ber. C 58.63, H 6.72.

Gef. „ 58.56, „ 6.84.

Tabelle II.

Aufnahme pro Stunde	Gesamt-Aufnahme	Ausbeute Mezcalin
80 ccm/1 Stde.	80 ccm/ 1 Stde.	Zusammen 595 ccm H ₂ = 86 % liefern 83 % Mezcalin-Chlorhydrat
40 ccm/1 Stde.	40 ccm/ 1 Stde.	
20 ccm/1 Stde.	90 c m/ 5 Stdn.	nein
10 ccm/1 Stde.	385 ccm/66 Stdn.	
5 ccm/1 Stde.	10 ccm/ 2 Stdn.	
	80 ccm/ 5 Stdn.	
	20 ccm/12 Stdn.	
	105 ccm/33 Stdn.	100 % Mezcalin-Chlorhydrat
	100 % Aufn.:	
	215 ccm/24 Stdn.	100 % Mezcalin-Chlorhydrat
10 ccm/1 Stdn.	230 ccm/22 Stdn.	
	105 ccm/21 Stdn.	100 % Mezcalin-Chlorhydrat
	1075 ccm/126 Stdn.	100 % Mezcalin 100 % Mezcalin-Chlorhydrat
	1410 = 100 %	
	255 ccm/75 Stdn. = 100 %	
	215 ccm/15 Stdn. = 100 %	

Darstellung von 3.4.5-Trimethoxy-benzylcyanid.

6.8 g Oxim werden mit 34 g Essigsäure-anhydrid 1 Stde. unter Rückfluß gekocht, dann in Wasser gegossen, dieses mit Soda neutralisiert und das abgeschiedene Nitril mit Äther aufgenommen. Nach dem Waschen und Trocknen (CaCl₂) wird der Äther abgedampft und der Rückstand im Vakuum destilliert, Sdp.₁₂ 200--207°, und anschließend 2-mal aus Alkohol mit Tierkohle umkrystallisiert. Ausbeute: 5.0 g = 80 % vom Schmp. 81°.

0.0218 g Sbst.: 0.0508 g CO₂, 0.0124 g H₂O.

C₁₁H₁₃O₃N (207.1). Ber. C 63.77, H 6.33.

Gef. „ 63.57, „ 6.35.

Reduktion des Nitrils zum Amin.

Die von der „Membranfilter-Gesellschaft, Göttingen“ bezogenen Platin-Kieselgel-Katalysatoren Nr. 7, 13 und 17, nach steigender Aktivität geordnet, lassen sich weder zur Reduktion des Oxims, noch des Nitrils verwenden. Mit dem zur Reduktion des Ozonids verwendeten Katalysator dauert die Hydrierung des Nitrils 3 Tage je Gramm; es wird quantitativ Mezcalin erhalten. Das Oxim verändert sich hierbei in nicht aufgeklärter Weise.

Am besten war die Aufnahme-Geschwindigkeit mit einem Palladium-Blutkohle-Katalysator, beim Nitril in Eisessig + HCl-Gas, wobei eine kleine Schwefelsäure-Falle die Einwirkung des HCl-Gases auf den Gummischlauch verhinderte. Bei größeren Ansätzen gibt man den Katalysator zweckmäßig in mehreren Portionen zu.

Diese Versuche, bei denen stets Nitril und Katalysator zusammen mit Wasserstoff geschüttelt wurden, sind in Tabelle II zusammengestellt.

Wie O. Schales schließlich fand, verläuft die Hydrierung glatt, wenn man umgekehrt die Lösung des Nitrils in die Suspension von Adams-Katalysator in Eisessig-Schwefelsäure eintropfen läßt: In einer geeignet konstru-

ierten Schüttel-Ente läßt man zu 1 g nach Adams dargestelltem, in 50 ccm Eisessig + 5 ccm Schwefelsäure suspendiertem Palladium-Mohr, 20 g in 100 ccm Eisessig gelöstes Nitril innerhalb $\frac{3}{4}$ —1 Stde. zutropfen. Die Wasserstoff-Aufnahme ist so lebhaft, daß die theoretische Menge aufgenommen ist, wenn das Nitril eingetropf ist. Es wird vom Katalysator abfiltriert, eine der zugesetzten Schwefelsäure entsprechende Menge Alkali zugefügt und der Eisessig im Vakuum verdampft. Der Rückstand wird mit 50-proz. Kalilauge versetzt und die sich abscheidende Base mit Äther aufgenommen. Nach mehrmaligem Ausziehen der Lauge mit Äther wird dieser nach dem Trocknen über KOH mit HCl-Gas behandelt und verdampft. Es hinterbleiben 20—21 g Mezcalin-Chlorhydrat vom Schmp. 178—180° = 90—95 %. Aus Alkohol kommt es leicht ganz rein vom Schmp. 184°.

Mezcalin: Verdampft man die oben erhaltene Äther-Lösung vor dem Einleiten von HCl-Gas, so erstarrt das Mezcalin nach kurzem Stehen im Vakuum-Exsiccator beim Anreiben zu farblosen Krystallen vom Schmp. 30—32°.

0.0308 g Subst. (nicht weiter gereinigt): 0.0708 g CO₂, 0.0229 g H₂O.

C₁₁H₁₇O₃N (211.1). Ber. C 62.56, H 8.12.

Gef. „ 62.70, „ 8.32.

Mezcalin-Pikrat: Zu einer Lösung von Mezcalin in absol. Äther wird überschüssige ätherische Pikrinsäure zugesetzt. Es scheidet sich eine Trübung aus, die sich nach 1 Stde. in schönen Krystallnadeln auf dem Boden abgesetzt hat. Die gelben bis roten Nadelchen zeigen den Schmp. 215—217°; nach dem Umlösen aus Äthanol ist der Schmp. bei 217° bis 219° konstant.

0.0244 g Subst.: 0.0414 g CO₂, 0.0102 g H₂O.

C₁₇H₂₀O₁₀N₄ (440.2). Ber. C 46.4, H 4.50.

Gef. „ 46.28, „ 4.67.

130. Erich Benary: Über die Einwirkung von Säure-chloriden auf einige Azine.

(Eingegangen am 13. März 1934.)

Bei der Umsetzung mit Benzoylchlorid wandelt sich Benzaldazin, einer Angabe von G. Minunni und C. Carta Satta¹⁾ zufolge, in Benzalbenzoyl-hydrazin, unter Abspaltung von 1 Mol. Benzaldehyd, um. Entsprechend verläuft, wie gelegentlich beobachtet wurde, die Reaktion mit Chlor-acetylchlorid; es entsteht also *N*-Benzal-*N'*-chloracetyl-hydrazin, C₆H₅.CH:N.NH.CO.CH₂.Cl. Das Vorliegen dieser Substanz ergab sich mit Sicherheit aus ihrer Umsetzung mit Anilin, wobei das bekannte Benzal-phenylglycin-hydrazid²⁾ erhalten wurde. Analog verläuft die Reaktion zwischen α , β -Dibrom-propionylbromid und Benzaldazin.

Im Gegensatz zum Benzaldazin blieb Acetophenon-azin bei der gleichen Behandlung mit Chlor-acetylchlorid unverändert. Dagegen reagierte Cyclohexanon-azin damit so heftig, daß zur Milderung der Umsetzung Zusatz eines Verdünnungsmittels notwendig war. Der Reaktionsverlauf war aber hier von dem beim Benzaldazin verschieden. Es entstand unter

¹⁾ Gazz. chim. Ital. **29**, II 377 [1899].

²⁾ Radenhausen, Journ. prakt. Chem. [2] **52**, 448 [1895].