

worfen. 30–40 ml Destillat werden in einem Meßkölbchen von 50 ml Inhalt aufgefangen, in dem 5 ml einer 20%igen NaOH vorgelegt sind. Nach Auffüllung bis zur Marke wird wie unter I beschrieben in 3 ml der Gehalt an Phenolen bestimmt. Da in diesem Fall Alkohol zugegen ist, ist die Messung genau 1 Min. nach der Kupplung durchzuführen.

Die vorstehend beschriebenen Bestimmungsmethoden können bei entsprechender Änderung der Einwaage auch für alle anderen Thymianzubereitungen wie Infuse, Dekotte, Sirupe usw. angewendet werden.

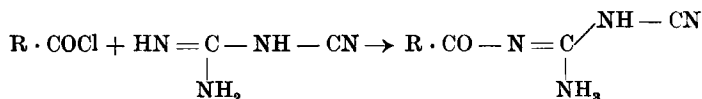
1382. Josef Klosa

Über Kondensationsprodukte zwischen Dicyandiamid und Alkylfettsäuren bei Gegenwart von Phosphoroxychlorid

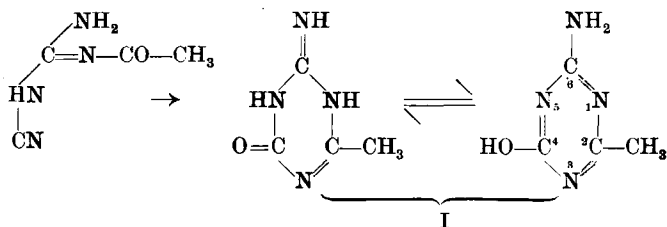
Aus dem wissenschaftlichen Labor der ASAL, Berlin

(Eingegangen am 27. August 1954)

Phosphoroxychlorid vermag bei vielen Reaktionen als wasserentziehendes Mittel zu wirken¹⁾. Bei unseren Untersuchungen über die Darstellung von azyliertem Dizyandiamid erhielten wir aber nicht die erwarteten Azyldicyandiamide, welche bekanntlich aus Säurechloriden und Dizyandiamid²⁾ nach folgendem Bilde erhältlich sind:



sondern sehr hoch schmelzende Verbindungen, welche mit Ammoniak fällbar sind, sich sowohl in Säuren wie Alkalien lösen und in sämtlichen organischen Lösungsmitteln praktisch unlöslich sind. Diese Eigenschaften sowie die Analysenwerte sprechen für die Bildung von substituierten 1,3,5-Triazininen. Tatsächlich ist bereits von *Andreasch*³⁾ die Darstellung von 4-Oxy-6-amino-2-methyl-1,3,5-triazin (I) aus Dizyandiamid und Essigsäureanhydrid beschrieben worden. Danach würde sich zunächst das Azetyldizyandiamid bilden, welches durch die weitere Einwirkung des Essigsäureanhydrids I ergibt. Wenden wir also dieses Reaktionsschema auf unsere Umsetzung zwischen Dizyandiamid, Eisessig und Phosphoroxychlorid an, so dürfte sich auch hier zunächst das Azetyldizyandiamid bilden, welches durch den weiteren wasserentziehenden Einfluß des Phosphoroxychlorid I ergibt:



¹⁾ J. Klosa, Arch. Pharmaz. Ber. dtsh. pharmaz. Ges. 286, 253 (1953).

²⁾ A. P. 2397667 und 2407161/1946.

³⁾ Mh. Chem. 48, 149 (1927).

Es ist nun bedeutungsvoll, daß sich diese Reaktion auch auf die weiteren Alkylfettsäuren der homologen aliphatischen Reihe ausdehnen läßt, und daß auch hier Produkte entstehen, welche nach den N-Analysen und dem chemischen Verhalten für die Existenz neuer 4-Oxy-6-amino-2-alkyl-1,3,5-triazine sprechen.

Beschreibung der Versuche

4-Oxy-6-amino-2-methyl-1,3,5-triazin (I)

4 g Dicyandiamid, gut getrocknet und gepulvert, wurden mit 20–25 cm³ Eisessig übergossen. Das Gemisch wurde mit 3–5 cm³ Phosphoroxychlorid versetzt und auf dem Wasserbade mit einem offenen Rundkolben erwärmt. Bei 60–70° C setzt unter Salzsäureentwicklung eine schlagartige Reaktion ein. Die Temperatur stieg auf 110–120° C, gleichzeitig löste sich alles auf. Die Reaktion wurde durch Abheben des Kolbens vom Dampfbade gemildert (u. U. durch Einstellen ins kalte Wasser) und schließlich noch danach 10–15 Min. weiter erwärmt. Das Reaktionsgut stellte eine zähe, farblose Masse dar, die durch Verrühren mit etwas Wasser (gleichzeitig muß stark mit Eis-Kochsalzmischung gekühlt werden) kristalliner wurde. Die Reaktionsmasse wurde mit Wasser aufgenommen. Es löste sich alles auf. Es wurde filtriert und mit Ammoniak ammoniakalisch gemacht. Es fiel ein weißer Niederschlag aus.

Roh-Schmp.: ab 248° C. Zersetzung unter Gelbfärbung.

Die Substanz ist in allen Lösungsmitteln unlöslich, äußerst schwer löslich in heißem, kochendem Wasser. Gereinigt wird diese durch Lösen in 2n-Salzsäure und Fällen mit Ammoniak, sodann längeres Trocknen in der Trockenpistole.

Schmp.: von 300° ab Dunkelfärbung, war bis 320° C nicht geschmolzen.

$C_4H_8ON_4$ (126) Ber.: N 44,4% Gef.: N 44,13%

Azetylderivat: Durch einstündiges Kochen von 3,25 I mit 8 cm³ Essigsäureanhydrid. Nach 10 Min. Kochzeit begann unter Orangefärbung Auflösung, die nach 30 Min. beendet war. Nach weiteren 30 Min. Kochen wurde über Nacht stehen gelassen: orange-gelber Kristallbrei, der mit Alkohol und Äther gewaschen wurde; gelbe Kristalle.

Schmp.: ab 235° C ziegelrote Färbung, bei 260° C unter Dunkelfärbung geschmolzen.

Analog wurde kondensiert Dicyandiamid mit folgenden Fettsäuren:

Nr.	Name der Säure	Smp.	Bruttoformel	Mol.-Gew.	Ber. N in %	Gef. %
II	Ameisensäure	360° C Beginn der Zersetzung	$C_3H_4ON_4^*)$	112,1	49,99	50,10
III	n-Propionsäure	ab 244° C Braunfärbung 286° C u. Zersetzung	$C_5H_8ON_4$	140	40	39,46
IV	n-Buttersäure	ab 350° C Dunkelfärbung	$C_6H_{10}ON_4$	154	36,36	36,29
V	n-Valeriansäure	280° C (und Zersetzung)	$C_7H_{12}ON_4$	168	33,3	33,16
VI	Chloressigsäure	276° C (und Zersetzung)	$C_4H_5ON_4Cl$	160,5	34,8	34,45
VII	Capronsäure	283° C (und Zersetzung)	$C_8H_{14}ON_4$	182	30,76	30,65
VIII	Stearinsäure	218° C unter gelbgrün-Färbung	$C_{20}H_{38}ON_4$	350	16,0	15,67
IX	Palmitinsäure	180–181° C	$C_{18}H_{34}ON_4$	322	17,3	17,08

*) Eigenschaften stimmen mit den von Chr. Grundmann u. Mitarb., Chem. Ber. 87, 22 (1954), synthetisierten Produkten überein.

Die Aufarbeitung von IV—IX erfolgte in der Weise, daß das Reaktionsgut nach Beendigung der Reaktion mit Alkohol und Äther versetzt wurde, worauf schöne Kristalle resultierten. VIII und IX sind im warmen Alkohol und Eisessig gut löslich, unlöslich in Azeton und Äther, etwas löslich in Benzol und heißem Wasser, mit Ammoniak aber nicht fällbar. Sie lassen sich aus Eisessig umkristallisieren und kristallisieren in schönen Kristallen. VII gibt nach Fällung mit Ammoniak zunächst einen gelatinösen Niederschlag, der nach kurzem Stehen in schöne farblose, zu Bündeln angeordnete Nadeln übergeht. IV gibt ein mehliges Endprodukt.

Die Trocknung der Substanzen erfolgte 8—16 Std. in der Trockenpistole. Sie halten hartnäckig Kristallflüssigkeit und Feuchtigkeit fest.

Eine Umsetzung von Dicyandiamid erfolgte auch mit Trichloressigsäure, Thioglykolsäure (aus Eisessig schöne körnige Kristalle vom Schmp. 182—184° C), mit Arylkarbonsäuren, wie Benzoesäure, Salizylsäure, Phenyllessigsäure (schöne Blättchen aus Eisessig, Schmp. 204—206° C), Dikarbonsäuren, wie Malonsäure, Phthalsäure, Oxalsäure usw. Jedoch geben die Verbrennungsanalysen nicht die für die zu erwartenden substituierten 4-Oxy-6-amino-2-alkyl-1,3,5-triazine berechneten Werte. Es kann sich hierbei einerseits um schwer entfernbare Kristalllösungsmittel handeln, andererseits um neue und weitere Kondensationsprodukte, so besonders mit Halogenessigsäuren. Über diese Körper soll in einer weiteren Mitteilung berichtet werden.

1383. Hans-Botho Schröter

Über den Nachweis von Nikotin in der Composite *Zinnia elegans* und über die Bedeutung dieses Alkaloids für die interfamiliäre Pfropfung *Zinnia* auf *Nicotiana**)

Aus dem Institut für Kulturpflanzenforschung Gatersleben
der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin

(Eingegangen am 6. November 1954)

Im Verlauf der Untersuchungen an alkaloidführenden Pflanzen wurden in unserem Institut zahlreiche Pfropfkombinationen hergestellt, in der Hauptsache solche, bei denen beide Pfropfpartner zur Familie der Solanaceen gehören. *Mothes* und *Romeike* beschäftigen sich in ihrer Arbeit über „Nikotin als Ursache der Unverträglichkeit von Pfropfungen“⁽¹⁾ eingehend mit der Analyse derartiger Pfropfungen. Daneben erwähnen diese Autoren die Kombination *Zinnia elegans* auf *Nicotiana tabacum* als Beispiel für eine gut verträgliche interfamiliäre Pfropfung (Abb. 1), bei der sich die aufgepfropfte *Zinnia* ganz normal entwickelt und zur Blüte gelangt.

Zinnia unterscheidet sich damit von anderen bisher untersuchten Compositen, deren Reiser auf *Nicotiana* nicht zu einer derartigen Entwicklung kommen. Die Pfropfung *Zinnia* auf *Nicotiana* ist in der Literatur schon mehrfach als gut wachsend beschrieben worden. Wir teilen im folgenden einige Beobachtungen über die In-

*) Herrn Prof. Dr. K. *Mothes* gilt mein herzlicher Dank für Anregung und Unterstützung dieser Arbeit. Für wertvolle technische Mitarbeit bin ich Fräulein H. *Stapel* verbunden.

¹⁾ K. *Mothes* und A. *Romeike*, *Flora* 142, 109 (1954).