

so wenig Alkali oder Erdalkali, dass sie schon von Wasserleitungswasser hergestellt wird; man kann dadurch augenblicklich das destillierte Wasser von nichtdestilliertem unterscheiden. Wahrscheinlich wird sich diese Substanz in der Alkalimetrie bald einbürgern, da der Uebergang von der alkalischen zur sauren Reaktion und umgekehrt auch bei stark gefärbten Flüssigkeiten, wie Indigcarminlösung u. A. in Folge der Fluorescenzerscheinung noch sehr scharf hervor tritt.

In concentrirter Schwefelsäure löst sich der Farbstoff unverändert mit schöner Veilchenfarbe; beim Erwärmen wird diese Lösung blau. Der einmal roth gewordene Farbstoff wird über Ammoniak und mit verdünntem Alkali nur sehr langsam wieder blau. Ebenso wird seine Lösung durch Baryt erst nach dem Kochen blau, diese Lösung fluorescirt blutroth. Stärkere Kalilauge giebt beim Erwärmen Blaufärbung ohne Fluorescenz, bei weiterem Erhitzen ein wenig schönes Grün, endlich missfarbene Töne, während ein chinolinähnlicher Geruch sich entwickelt.

Die vorgenannten farbigen Lösungen besitzen meist auch ein scharfes Absorptionsspektrum.

100. Emil Fischer: Ueber Orthohydrazinzimmtsäure.

(Eingegangen am 3. März.)

Nach den Untersuchungen von Baeyer¹⁾ scheint die innere Anhydridbildung bei den aromatischen Orthamidensäuren nur dann stattzufinden, wenn der zu bildende stickstoffhaltige Ring, wie beim Oxindol oder Carbostyryl, fünf oder sechs Glieder enthält. Eine weitere Stütze erhielt diese Ansicht durch die von mir²⁾ vor einiger Zeit gemachte Beobachtung, dass die Orthohydrazinbenzoëssäure zum Unterschiede von der Anthranilsäure sehr leicht ein inneres Anhydrid

bildet, welches unzweifelhaft die Formel $C_6H_4 \begin{array}{c} \diagup C O \\ \diagdown N H \end{array} \diagup NH$ besitzt und mithin ebenfalls einen aus fünf Atomen bestehenden Seitenring enthält.

Nach diesen Resultaten schien es mir für die Erkenntniss des Gesetzes jener Anhydridbildung von grosser Wichtigkeit, das Verhalten der Orthohydrazinzimmtsäure kennen zu lernen.

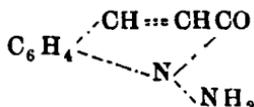
Die Anhydridbildung kann hier in verschiedener Weise stattfinden, je nachdem die Carboxylgruppe mit dem ersten oder zweiten Stickstoff der Hydrazinkette in Bindung tritt.

¹⁾ Diese Berichte XI, 582; XIII, 115.

²⁾ Ebendasselbst XIII, 679.

In dem einen Falle würde der stickstoffhaltige Seitenring sechs, im anderen Falle sieben Glieder enthalten.

Der Versuch hat im Sinne der Baeyer'schen Resultate entschieden. Die Orthohydrazinzimmtsäure geht spontan in ein Anhydrid von der Formel



über, welches nichts anderes als Amidocarbostyryl ist.

Zur Gewinnung der Hydrazinzimmtsäure diene die von mir in der aromatischen Reihe stets benutzte Methode. Die Reaktionen verlaufen viel glatter, als bei der Hydrazinbenzoësäure.

Orthodiazozimmtsäure.

Die Diazotirung der Orthoamidozimmtsäure, welche nach der Vorschrift von Tiemann und Oppermann ¹⁾ bereitet wurde, gelingt sehr leicht nach den bekannten Methoden, da die Salze der Diazoverbindung in Wasser schwer löslich und relativ sehr beständig sind.

Zur Darstellung derselben löst man 7 Th. Amidozimmtsäure in 5 Th. conc. Salzsäure (1.19 spec. Gew.) und 50 Th. Wasser, lässt die Lösung erkalten, bis sich eine reichliche Menge von Krystallen abgeschieden hat, und fügt dann Natriumnitrit in geringem Ueberschuss zu. Die Krystalle der salzsauren Amidosäure verwandeln sich sehr bald in ein schwach gelbes Krystallpulver, welches gewöhnlich ein Gemenge des Chlorids und des Nitrats der Diazoverbindung ist. Letzteres überwiegt, wenn man einen Ueberschuss von Natriumnitrit anwendet oder direkt Salpetersäure zusetzt, und lässt sich wegen seiner Schwerlöslichkeit in kaltem Wasser leicht rein erhalten. In lauwarmer Wasser löst es sich ziemlich leicht und ohne Zersetzung; in der Kälte scheidet es sich langsam in fast farblosen, kurzen Krystallen ab, welche die Zusammensetzung $\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_2\text{N}_2\text{NO}_3$ haben.

	Gefunden	Berechnet
C	45.26	45.56 pCt.
H	2.92	2.92 -
N	17.4	17.72 -

Beim Erhitzen verpufft die Verbindung heftig; mit Wasser gekocht zersetzt sie sich in normaler Weise unter Bildung von Orthocumar-säure, welche sich aus der Lösung beim Erkalten in röthlich gelben Krystallen abscheidet und durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol unter Zusatz von Thierkohle leicht gereinigt werden kann.

In alkalischer Lösung ist der Diazokörper selbst beim Kochen beständig. In schwefligsauren Alkalien löst er sich in der Kälte

¹⁾ Diese Berichte XIII, 2056.

leicht unter Bildung eines normal zusammengesetzten diazosulfonsauren Salzes.

Hydrazinzimmtsäureanhydrid.

Trägt man reine Diazozimmtsäure oder direct die mit Natriumnitrit behandelte Lösung der Amidosäure sammt dem suspendirten Niederschlage in eine kalte Lösung von neutralem Natriumsulfite ein, so entsteht eine klare, dunkelrothe Flüssigkeit, welche das diazosulfonsaure Salz enthält. Dieselbe wird nach dem Ansäuern mit Essigsäure in der Kälte durch Zinkstaub rasch entfärbt, wobei das entsprechende hydrazinsulfonsaure Salz entsteht. Letzteres lässt sich sehr leicht isoliren, da es in concentrirter Kochsalzlösung fast unlöslich ist. Zu dem Zweck versetzt man die reducirte und vom Zinkstaub filtrirte neutrale Flüssigkeit mit festem Kochsalz bis zur Sättigung; auf Zusatz von Essigsäure scheidet sich dann das sulfonsaure Salz in feinen, gelb gefärbten Nadeln als dicker Krystallbrei ab; dasselbe wird durch Filtration und Pressen von der Mutterlauge möglichst getrennt.

Das Salz ist in reinem Wasser leicht löslich; es reducirt Fehling'sche Lösung schon in der Kälte.

Von Salzsäure wird es in der Wärme sehr leicht gespalten in Schwefelsäure und Hydrazinzimmtsäure, welche letztere jedoch theilweise sofort in ihr inneres Anhydrid übergeht.

Zur Darstellung des Anhydrids löst man das sulfonsaure Salz in heissem Wasser, fügt etwas Salzsäure zu und kocht kurze Zeit, bis die gelbe Farbe der Flüssigkeit fast vollständig verschwunden ist. Auf Zusatz von überschüssigem Alkali scheiden sich in der Wärme farblose Oeltröpfchen ab, welche bald zu feinen Nadeln erstarren. Den in Lösung gebliebenen Theil gewinnt man durch Ausschütteln mit Aether.

Die Verbindung hat die Zusammensetzung $C_9H_8N_2O$.

	Gefunden	Berechnet
C	67.6	67.5 pCt.
H	5.1	5.0 -
N	17.6	17.5 -

Sie schmilzt bei 127° und ist unzersetzt flüchtig; in heissem Wasser ist sie leicht löslich und krystallisirt daraus beim Erkalten in feinen, weissen Nadeln; durch concentrirte Alkalien wird sie aus der wässrigen Lösung fast vollständig abgeschieden.

Von concentrirter Salzsäure wird sie in der Wärme leicht gelöst; beim Erkalten scheidet sich ein Hydrochlorat in gut ausgebildeten kurzen Prismen ab. Dasselbe löst sich leicht in verdünnter, kalter Salzsäure, jedoch wie es scheint unter Zersetzung; denn aus der

sauren Lösung lässt sich durch Aether leicht das freie Anhydrid extrahiren.

Das Hydrazinzimmtsäureanhydrid reducirt zum Unterschiede von allen übrigen secundären Hydrazinen weder alkalische Kupferlösung noch ammoniakalische Silberlösung.

Dass der Verbindung dennoch die oben aufgestellte Constitutionsformel zukommt, beweist ihr Verhalten gegen salpetrige Säure. Versetzt man eine warme, salzsaure Lösung des Anhydrids mit Natriumnitrit, so findet lebhafte Gasentwicklung statt und es scheidet sich beim Erkalten reines Carbostyryl ab.

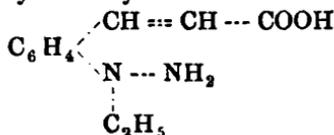
Ebenso wie bei den gewöhnlichen secundären Hydrazinen wird hier die Amidogruppe durch die salpetrige Säure abgespalten und das secundäre Amin, das Carbostyryl regenerirt

Nich minder charakteristisch für das Hydrazinanhydrid ist seine Unlöslichkeit in Alkalien; es unterscheidet sich dadurch von dem Carbostyryl, welches mit Alkalien leicht lösliche und krystallisirende Salze bildet.

Aller Wahrscheinlichkeit nach findet die Salzbildung beim Carbostyryl in der Weise statt, dass der Wasserstoff der Imidogruppe gegen Metalle ausgetauscht wird. Sobald dieser Wasserstoff aber durch andere Gruppen z. B. NH_2 ersetzt ist, wie es für das Hydrazinanhydrid oben angenommen wurde, muss die Fähigkeit, Alkalisalze zu bilden, verschwinden.

Die dem beschriebenen Hydrazinzimmtsäureanhydrid isomere Verbindung C_6H_4 $\begin{array}{l} \diagup \text{CH} \equiv \text{CH} \text{---} \text{CO} \\ \diagdown \text{NH} \text{---} \text{NH} \end{array}$ habe ich bisher nicht erhalten. Ob

eine Ringschliessung in diesem Sinne überhaupt noch möglich ist, bleibt vorläufig zweifelhaft, wird sich jedoch voraussichtlich durch die Untersuchung der äthylirten Hydrazinzimmtsäure



entscheiden lassen.

Ich habe zu dem Zwecke bereits die Aethylamidozimmtsäure dargestellt. Dieselbe wird sehr leicht erhalten nach dem von Griess¹⁾ für die Amidobenzoesäuren angegebenen Verfahren, durch mehrstündiges Kochen von 10 Th. o-Amidozimmtsäure, 10 Th. Jodäthyl, 3.6 Th. Aetzkali, 40 Th. Alkohol und 15 Th. Wasser. Beim Verdampfen des Alkohols bleibt die Aethylamidosäure, gemengt mit unveränderter Amidosäure und anderen Produkten als dunkel gefärbtes Oel zurück,

¹⁾ Diese Berichte V, 1038.

welches in heisser verdünnter Natronlauge gelöst, durch Essigsäure wieder abgeschieden und mit Aether extrahirt wird.

Zur Isolirung der Aethylamidosäure habe ich dieselbe direct in das Nitrosamin verwandelt. Letzteres scheidet sich auf Zusatz von Natriumnitrit zu der kalten verdünnten schwefelsauren Lösung der Rohbase als dunkelgefärbtes, rasch erstarrendes Oel ab; der grösste Theil der gleichzeitig gebildeten Diazozimmtsäure bleibt in der wässrigen Lösung. Der Nitrosokörper wird zuerst durch Lösen in kaltem Alkohol vollständig von der Diazoverbindung getrennt und durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol unter Zusatz von Thierkohle gereinigt. Derselbe krystallisirt in schwachgelben Blättchen von der Formel $C_6H_4 \cdot C_3H_3O_2 \cdot N(C_2H_5) \text{---} NO$ (gef. N 13.0 pCt.; ber. 12.7 pCt.), schmilzt bei 149° unter Zersetzung, ist leicht löslich in Alkohol, schwer löslich in Wasser und giebt mit Phenol und Schwefelsäure die Nitrosoreaktion.

Bei der Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure in alkoholischer Lösung wird das Nitrosamin theilweise in eine Hydrazinsäure verwandelt, welche Fehling'sche Lösung reducirt, welche ich jedoch wegen ihrer Unbeständigkeit noch nicht im reinen Zustande erhalten habe.

101. Albert R. Leeds: Ueber die Einwirkung von Untersalpetersäureanhydrid auf organische Körper.

(Eingegangen am 23. Februar; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor Kurzem habe ich die von mir durch Einwirkung von Untersalpetersäureanhydrid auf Benzol, Naphtalin und Cymol erhaltenen Resultate veröffentlicht.¹⁾ Im Folgenden will ich über die in derselben Richtung weiterhin angestellten Versuche berichten.

250 g Toluol wurden mit Untersalpetersäureanhydrid gesättigt und das Produkt, lose bedeckt, während des Sommers stehen gelassen, nach welcher Frist es sich in eine feste Masse, aus farblosen Krystallen und einer anhängenden gelben Substanz bestehend, und ein rothes Oel geschieden hatte. Die Krystalle erwiesen sich als Oxalsäure. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus heissem Wasser und endlich

¹⁾ Journ. Ann. Chem. Soc. II, 277. In dem hierüber in diesen Berichten XIII, 1993 gemachten Referate steht, ich hätte unter den mit Benzol erhaltenen Produkten Chinon gefunden. Dies beruht auf einem Irrthum. In der Originalabhandlung ist ausdrücklich erwähnt, dass der bezügliche Körper ein Monoxyderivat ist, C_6H_4O (Schmelzpunkt 205°) und dass er sich vom Chinon $C_6H_4O_2$ (Schmelzpunkt 116°) nicht nur in seiner Zusammensetzung und seinem Schmelzpunkt, sondern auch sehr wesentlich in seinen physikalischen Eigenschaften unterscheidet.