

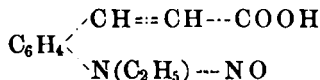
281. Emil Fischer und Hans Kuzel: Ueber Aethyl-Hydro-carbazostyryl.

[Aus dem chem. Laboratorium d. Universität Erlangen.]

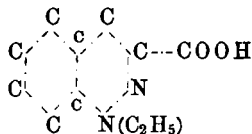
(Eingegangen am 12. Juni.)

Bei den aromatischen Orthoamidosäuren findet nach Baeyer nur dann innere Anhydridbildung statt, wenn ein aus fünf oder sechs Gliedern bestehender Kohlenstoff-Stickstoffring entstehen kann. Dasselbe ist der Fall bei den früher beschriebenen Hydrazinderivaten der Benzoësäure¹⁾ und Zimmtsäure²⁾. Es schien demnach die Existenzfähigkeit von siebengliedrigen Ringen sehr in Frage gestellt.

Noch zweifelhafter wurde dieselbe durch die vor Kurzem³⁾ von uns mitgetheilte Beobachtung, dass die Nitroso-Aethyl-*o*-Amidozimmtsäure

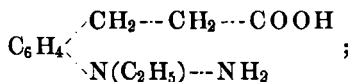


bei der Reduktion kein Hydrazin, sondern direkt die Aethyl-Chinazol-Carbonsäure liefert, in welcher aller Wahrscheinlichkeit nach folgender aus zwei Stickstoff- und vier Kohlenstoffatomen bestehender Ring enthalten ist:



Nichtsdestoweniger haben wir alle diese Versuche nicht für genügend gehalten, um die Unmöglichkeit siebengliedriger Ringe zu beweisen, und die nachfolgenden Versuche zeigen, wie sehr dieses Misstrauen gegen negative Resultate gerechtfertigt war.

Bei der Bildung der Chinazolverbindungen ist offenbar die ungesättigte Gruppe der Zimmtsäure ---CH≡CH--- betheiligt. Man durfte deshalb erwarten, dass die der Nitroso-Aethyl-*o*-Amidozimmtsäure entsprechende Hydroverbindung bei der Reduktion ein ganz anderes Verhalten zeigen wird. Das ist wirklich der Fall. Dieses Nitrosamin liefert mit Zinkstaub und Essigsäure reducirt in normaler Weise die dazu gehörige Hydrazinsäure

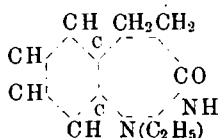


¹⁾ Diese Berichte XIII, 679.

²⁾ Diese Berichte XIV, 477.

³⁾ Diese Berichte XVI, 653.

und die letztere geht unter gewissen Bedingungen glatt in das dem Hydrocarbostyryl entsprechende Hydrazinanhydrid über, welchem nach seinem gesammten Verhalten folgende Constitution zugeschrieben werden muss:



Wir nennen diese Verbindung »Aethyl-Hydrocarbostyryl«.

Nitroso-Aethyl-Amidohydrozimmtsäure.

Das Ausgangsmaterial für die Gewinnung dieser Verbindung ist die *o*-Aethylamidozimmtsäure. Wie schon Friedländer und Weinberg ¹⁾ angegeben haben, wird dieselbe durch Natriumamalgam in alkalischer Lösung in die Hydrosäure verwandelt, welche beim Ansäuern spontan in ihr Lactam übergehen soll. Diese Beobachtungen sind richtig, aber unvollständig.

In der Kälte lässt sich die Aethyl-Amidohydrozimmtsäure aus der alkalischen Lösung durch Säuren sehr leicht in Freiheit setzen und durch salpetrige Säure in die Nitrosoverbindung umwandeln.

Wir sind dabei in folgender Weise verfahren. 10 Theile reine Aethyl-Amidozimmtsäure werden in circa 15 Theilen Wasser und wenig Natronlauge gelöst und unter Umschütteln langsam Natriumamalgam eingetragen. Die Flüssigkeit erwärmt sich und die Reduktion ist beendet, wenn eine Probe auf Zusatz von Essigsäure keine Gelbfärbung mehr zeigt. Neutralisirt man jetzt die gut gekühlte alkalische Lösung vorsichtig mit verdünnter Schwefelsäure, so scheidet sich die Aethyl-Amidohydrozimmtsäure in weissen Flocken ab. In überschüssiger Schwefelsäure löst sich die Verbindung leicht auf und erst beim Erwärmen erfolgt die Bildung des Aethylhydrocarbostyryls, welches als Oel ausfällt.

Für die Darstellung der Nitrosoverbindung ist die Isolirung der Aethylamidohydrozimmtsäure nicht nöthig. Man kann hierzu direkt die mit überschüssiger Schwefelsäure versetzte Lösung der Hydrosäure benutzen. Trägt man in dieselbe salpetrigsaures Natron unter guter Abkühlung ein, so fällt das Nitrosamin als braungefärbtes Harz aus, das nach Entfernung der Mutterlauge beim Waschen mit Wasser nach einiger Zeit krystallinisch erstarrt. Die Verbindung wird zur weiteren Reinigung im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet und in Benzol gelöst, wobei der grösste Theil der braun gefärbten Verunreinigungen

¹⁾ Diese Berichte XV, 2104.

zurückbleibt. Beim Verdampfen des Benzols bleibt das Nitrosamin als gelbliches Oel und erstarrt mit Ligroin versetzt sofort krystallinisch. Zur Analyse wurde die Verbindung aus verdünnter Essigsäure mehrmals umkrystallisirt, bis ihr Schmelzpunkt constant blieb und im Vacuum getrocknet.

	Berechnet	Gefunden
für $C_6H_4 \begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{---COOH} \\ \text{N}(C_2H_5)\text{---NO} \end{array}$		
C	59.45	59.35 pCt.
H	6.31	6.48 »

Die Nitroso-Aethyl-Amidohydrozimmtsäure krystallisirt in farblosen, oblongen, zu Gruppen vereinigten Blättchen, schmilzt bei 78° und zersetzt sich bei 150° unter Gasentwicklung. Sie ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Alkalien, weniger leicht in heissem Wasser, woraus sie beim Erkalten ölig ausfällt. Mit Phenol und Schwefelsäure giebt sie die Liebermann'sche Reaction. In kalten concentrirten Säuren löst sie sich langsam mit gelbbrauner Farbe unter gleichzeitiger schwacher Gasentwicklung.

Aethyl-Hydrazinhydrozimmtsäure.

Die Reduktion des Nitrosamins, welche in alkoholischer Lösung sehr träge vor sich geht, gelingt am besten in folgender Weise. Man löst die Substanz in überschüssigem Eisessig und fügt vorsichtig Zinkstaub hinzu. Die Flüssigkeit erwärmt sich von selbst; man erhält die Temperatur auf 60—70° und unterbricht die Operation, wenn eine Probe mit Phenol und Schwefelsäure keine Nitrosoreaction mehr zeigt.

Die vom Zinkstaub abfiltrirte Lösung ist schwach gelblich gefärbt, bleibt beim Uebersättigen mit Alkali klar und reducirt Kupferlösung beim Erwärmen sehr energisch. Sie enthält offenbar die Hydrazinsäure, welche später noch beschrieben wird. Wird die essigsäure Lösung auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft, so verliert sie allmählich ihre Einwirkung auf Kupfersalze, weil die Hydrazinsäure unter diesen Umständen vollständig in das zugehörige Anhydrid übergeht.

Aethyl-Hydrocarbazostyryl. Die beim Verdampfen der zuvor erwähnten Lösung bleibende Krystallmasse wird zunächst zur Entfernung des Zinkacetats mit Wasser ausgelaugt und der teigartige Rückstand zwischen Filtrirpapier gepresst. Behandelt man dieses Produkt mit Aether, so geht das bei der Reduktion des Nitrosamins stets in geringerer Menge entstehende Aethyl-Hydrocarbazostyryl in Lösung, während das Aethyl-Hydrocarbazostyryl als krystallinisches Pulver zurückbleibt. Die Menge des letzteren beträgt 60—70 pCt. vom Gewicht des angewandten Nitrosamins. Das Rohprodukt wird

am besten aus kochendem Wasser unter Zusatz von etwas Thierkohle umkrystallisirt. Es bildet weisse lange Nadeln, welche bei 165.5° schmelzen und nach dem Trocknen im Vacuum folgende Zahlen gaben:

für C ₆ H ₄	Berechnet	CH ₂ ---CH ₂	CO	Gefunden
	N(C ₂ H ₅)---N			
C	69.47			69.39 pCt.
H	7.37			7.66 »
N	14.74			14.8 »

Die Verbindung ist in Alkohol leicht, in Aether und Wasser schwer löslich; von Alkalien wird sie nicht aufgenommen; beim vorsichtigen Erhitzen destillirt sie unzersetzt. In all diesen Eigenschaften ist sie dem Hydrocarbostyrl so ähnlich, dass sie leicht mit demselben verwechselt werden kann.

Scharf unterschieden sind jedoch beide Verbindungen durch ihr Verhalten gegen Säuren. In kalter concentrirter Salzsäure oder Schwefelsäure lösen sich beide leicht auf und werden durch Wasser wieder unverändert abgeschieden. Beim Erwärmen der sauren Lösung bleibt, wie später beschrieben wird, das Hydrocarbostyrl ebenfalls unverändert, dagegen wird das Aethyl-Hydrocarbostyrl unter denselben Bedingungen durch Wasseraufnahme in die Hydrazinsäure zurückverwandelt.

Salzsaure Aethyl-*o*-Hydrazinhydrozimmtsäure. Aethyl-Hydrocarbostyrl löst sich in kalter concentrirter Salzsäure leicht auf, wird aber durch sofortigen Zusatz von Wasser wieder abgeschieden. Lässt man dagegen die saure Lösung längere Zeit bei gewöhnlicher Temperatur stehen, oder verdampft man dieselbe auf dem Wasserbade, so ist alles Aethyl-Hydrocarbostyrl verschwunden und in das leicht lösliche Hydrochlorat der Aethyl-Hydrazinhydrozimmtsäure verwandelt. Dasselbe bleibt hierbei als krystallinische Masse zurück, welche in Wasser sehr leicht löslich ist, beim Uebersättigen mit Alkali klar bleibt, und Kupferlösung energisch reducirt.

In Alkohol löst sich das Salz ebenfalls sehr leicht, wird aber daraus durch trocknen Aether in farblosen, concentrisch gruppirten Blättchen abgeschieden. Die Analyse der im Vacuum getrockneten Substanz führt zu der Formel:

C ₆ H ₄	CH ₂ ---CH ₂ ---COOH	N(C ₂ H ₅)---NH ₂ HCl	Berechnet	Gefunden
	Cl			
Cl	14.50		14.51 pCt.	
N	11.45		11.3	»

Das Salz schmilzt bei 146° ohne Zersetzung, giebt aber zwischen 150 und 160° Salzsäure und Wasser ab und verwandelt sich wieder in das Hydrocarbostyryl. Dieselbe Umwandlung in das Anhydrid findet statt, wenn man die wässrige Lösung des Salzes mit essigsäurem Natron auf dem Wasserbade verdampft. Die reducirende Wirkung auf Kupferlösung verschwindet allmählig und beim Aufnehmen mit Wasser bleibt reines Aethyl-Hydrocarbostyryl zurück.

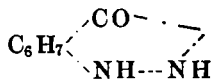
Die Versuche zur Isolirung der freien Hydrazinsäure und die Umwandlung ihres Anhydrids in eine dem Hydrochinolin entsprechende Base mit zwei Stickstoffatomen sind aus Mangel an Material noch nicht zum Abschluss gekommen.

Die leichte Rückverwandlung des Aethyl-Hydrocarbostyryls in die Hydrazinsäure legte die Vermuthung nahe, dass das so ähnliche Hydrocarbostyryl in gleicher Weise durch Säuren in Amidohydrozimmtsäure übergeführt werden könne. Wir haben uns indessen durch den Versuch vom Gegentheil überzeugt. Hydrocarbostyryl wird von concentrirter Salzsäure selbst bei 150° nicht verändert. Anders schien die Schwefelsäure zu wirken. Erhitzt man nämlich Hydrocarbostyryl mit der 8—10fachen Menge concentrirter Schwefelsäure 15—20 Minuten auf dem Wasserbade, so tritt auf Zusatz von Wasser keine Fällung mehr ein; als die überschüssige Schwefelsäure mit Aetzbaryt entfernt wurde, blieb in der Lösung eine Barytverbindung, welche wir anfänglich für das Salz der Amido-*o*-Hydrozimmtsäure hielten. Die genauere Untersuchung zeigte indessen, dass eine Sulfosäure des Hydrocarbostyryls entstanden war.

Ihr Barytsalz bleibt beim Verdampfen der Lösung als weisse Krystallmasse zurück, welche in Wasser leicht, in Alkohol und Aether fast unlöslich ist. Zur Analyse wurde die durch Alkohol und Aether aus ihrer wässrigen Lösung gefällte Verbindung bei 125—130° getrocknet; sie lieferte folgende Zahlen:

Berechnet	Gefunden	
für $C_{18}N_2H_{16}O_2S_2O_6Ba$	I.	II.
Ba 23.26	23.10	23.18 pCt.

Ebenso beständig gegen Mineralsäuren ist das Carbostyryl und dasselbe gilt schliesslich auch noch von dem Anhydrid der Hydrazinbenzoësäure:



Auch dieses wird von concentrirter Salzsäure bis 110° nicht verändert.

Aus den mitgetheilten Versuchen ergibt sich als Hauptresultat, dass bei den Orthohydrazinsäuren der aromatischen Reihe durch einfache Anhydridbildung auch ein aus sieben Gliedern bestehender Ring

entstehen kann, dass aber die Beständigkeit dieser Anhydridform gegen Säuren ausserordentlich viel geringer ist, als die der bisher bekannten Anhydride mit fünf- oder sechsgliedrigen Stickstoffkohlenstoffringen.

Die Existenz des Aethylhydrocarbazostyrils macht es ferner wahrscheinlich, dass ähnliche Anhydride auch aus den Orthoamidoderivaten der Phenylcrotonsäure oder Phenylbuttersäure entstehen können. Allerdings wird man für die Gewinnung dieser Produkte ähnliche experimentelle Bedingungen herstellen müssen, wie wir sie für die Darstellung des Aethylhydrocarbazostyrils angewendet haben. In salzsaurer Lösung ist die Entstehung der Anhydride kaum zu erwarten, wohl aber beim Eindampfen der Amidosäuren mit essigsäuren Salzen.

282. B. Wittjen und H. Precht: Zur Kenntnis des blaugefärbten Steinsalzes.

(Eingegangen am 12. Juni.)

Als mineralogische Seltenheit tritt bekanntlich im Stassfurter Salzlager blaugefärbtes, durchsichtiges Steinsalz auf¹⁾, dessen Vorkommen — nach den bisherigen Aufschlüssen zu urtheilen — hauptsächlich an das jüngere (obere) Steinsalzlager gebunden ist. Im Salzbergwerke Neu-Stassfurt wurde diese Varietät vorzugsweise am Liegenden des jüngeren Steinsalzlagers beobachtet, wo letzteres durch Anhydrit begrenzt wird, und hier namentlich an solchen Punkten, wo die Verwerfungen des Anhydrit Veranlassung zur Bildung von Spalten und Hohlräumen gaben. In relativ geringerer Menge findet es sich auch mitten im eigentlichen Steinsalzlager, eingebettet im sogenannten Knistersalz, sowie in Spuren eingesprengt im Kainit der oberen Sohlen. Das an diesen Orten nun vorkommende Steinsalz zeigt nicht die grobkristallinische Struktur des Steinsalzlagers, sondern bildet durchgehends klare, durchsichtige Krystallmassen von fast chemisch reiner Beschaffenheit und ist auf Grund dieser Eigenschaften, und besonders des örtlichen Vorkommens wohl unzweideutig einer späteren durch Ausfüllung der Spalten und Hohlräume erfolgten Bildung zuzuschreiben.

In diesem, von zahlreichen kleinen, Gase einschliessenden Hohlräumen²⁾ durchsetzten, grosskristallinischen Salze treten nun die matt-

¹⁾ F. Bischof. Die Steinsalzwerte bei Stassfurt, p. 29.

²⁾ Die in diesen, hexaëdrisch ausgebildeten Hohlräumen eingeschlossenen Gase verursachen beim Lösen des Salzes ein heftiges Knistern. — 160 g Salz lieferten ungefähr 8.5 ccm nicht brennbaren Gases, dessen Hauptbestandtheil atmosphärische Luft ist.