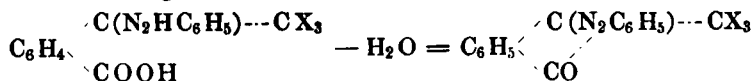


aus den primär entstehenden Hydrazinverbindungen entsprechend folgender Gleichung nicht unwahrscheinlich erschien:



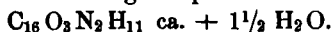
Es wurde die Benzoylessig-*o*-carbonsäure, Acetophenon-*o*-carbonsäure, Aethylenbenzoyl-*o*-carbonsäure, β -Benzoylpropion-*o*-carbonsäure und Orthobenzoylbenzoësäure in ihrem Verhalten gegen Phenylhydrazin geprüft und jene Gleichung bestätigt gefunden. Die als Zwischenprodukte erwarteten einfachen Hydrazinverbindungen wurden nicht beobachtet, es entstehen sofort die durch Austritt von 2 Molekülen Wasser sich bildenden Derivate, welche beständig sind sowohl Säuren als Alkalien gegenüber.

Die Verbindung, $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \diagup \text{C}(\text{N}_2\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}_2\text{COOH} \\ \diagdown \text{CO} \end{array}$, wird aus Ben-

zoylessigorthocarbonsäure erhalten, wenn diese in alkoholischer Lösung mit Phenylhydrazin unter Zusatz von Essigsäure erwärmt wird. Das Reaktionsprodukt wurde durch Wasser ölförmig ausgefällt und mit Natronlauge erwärmt; dabei geht der grösste Theil in Lösung, während die Hydrazinverbindung der Acetophenoncarbonsäure, durch Kohlensäureabspaltung aus der Benzoylessigcarbonsäure entstanden, als bald erstarrendes Oel zurückbleibt. Die alkalische Lösung lässt mit Salzsäure versetzt die Hydrazinverbindung der Benzoylessigcarbonsäure ausfallen; der Niederschlag wurde aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt und in Form glänzender Blättchen erhalten, welche nach vorhergehender Erweichung bei 160° unter Abspaltung von Kohlensäure schmelzen.

In Alkohol ist diese Verbindung leicht, in Wasser sehr wenig löslich, in Alkalien ist sie leicht löslich und verhält sich als einbasische Säure.

Das Calciumsalz, durch Kochen der Säure mit Kalkhydrat erhalten, ist in Wasser leicht löslich, es krystallisirt in verfilzten feinen Nadeln; seine Zusammensetzung entspricht der Formel:



	Gefunden	Berechnet
H ₂ O	8.78	8.28 pCt.
Ca	6.42	6.13 >

Das Bariumsalz, durch Lösen der Säure in Barytwasser erhalten, ist in Wasser sehr leicht löslich und wird durch Alkohol als krystallinisches Pulver gefällt; durch Umsetzung mit Silbernitrat liefert es ein nicht krystallinisches am Licht unbeständiges Silbersalz.

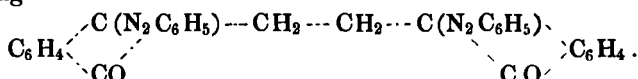
Die schon erwähnte als Nebenprodukt entstehende, in Natronlauge unlösliche Hydrazinverbindung der Acetophenoncarbonsäure

wurde durch Kochen mit Thierkohle in alkoholischer Lösung und Umkrystallisiren rein erhalten. Aus absolutem Alkohol krystallisirt sie in grossen Tafeln, aus verdünntem Alkohol in kleinen Prismen bei 102° schmelzend.

	Gefunden	Ber. für C ₁₅ O ₂ N ₂ H ₁₂
N	12.57	11.87 pCt.

In Alkohol ist die Verbindung leicht löslich, in kochendem Wasser schmilzt sie und löst sich nur in geringer Menge.

Die Aethylenbenzoylcarbonsäure giebt in Alkohol mit Phenylhydrazin gekocht bald eine Ausscheidung der Hydrazinverbindung:

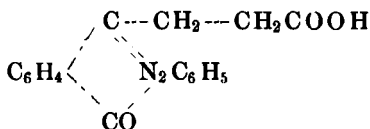


Diese ist in Wasser nicht löslich, nur wenig löslich in Alkohol, aus Essigsäure kann sie leicht umkrystallisirt werden und wird in kurzen bei 236—237° schmelzenden Prismen erhalten.

	Gefunden	Ber. für C ₃ O ₂ N ₄ O ₂ H ₂₂
N	11.67	11.91 pCt.

Auch durch andauerndes Kochen mit Natronlauge wird diese Hydrazinverbindung nicht verändert.

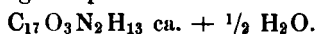
Die mit Essigsäure versetzte Lösung des von mir erhaltenen Doppellactons¹⁾, C₁₁O₄H₈, der β-Benzoylpropion-*o*-carbonsäure in Natronlauge giebt beim Erwärmen mit Phenylhydrazin einen flockigen weissen Niederschlag, welcher in Wasser wenig löslich ist, aus Alkohol lässt er sich umkrystallisiren und liefert bei 210° schmelzende Nadeln der Hydrazinverbindung der β-Benzoylpropion-*o*-carbonsäure:



	Gefunden	Ber. für C ₁₇ O ₃ N ₂ H ₁₄
N	9.59	9.70 pCt.

Die Verbindung ist eine Säure und liefert gut charakterisirte Salze.

Das Bariumsalz ist in Wasser schwer löslich und wird in kleinen Blättchen erhalten. Das Calciumsalz, durch Kochen der Säure mit Calciumcarbonat gewonnen, ist in viel Wasser löslich und wird beim Eindampfen seiner Lösung in Nadelaggregaten erhalten, seine Zusammensetzung entspricht der Formel:



¹⁾ Diese Berichte XVII, 2771.

	Gefunden	Ber. für $C_{17}O_3N_2H_{13}$ ca. + $1\frac{1}{2} H_2O$
H_2O	3.26	2.80 pCt.
Ca	6.12	6.21 »

Das Silbersalz wurde durch Umsetzung des Ammoniaksalzes mit Silbernitrat als in Wasser unlöslicher Niederschlag erhalten.

	Gefunden	Ber. für $C_{17}O_3N_2H_{13} Ag$
Ag	26.78	26.66 pCt.

Die Hydrazinverbindung der Orthobenzoylbenzoësäure scheidet sich beim Kochen der alkoholischen Lösung mit Phenylhydrazin aus, sie wurde aus Essigsäure umkrystallisirt und in Form kleiner Nadeln erhalten.

	Gefunden	Ber. für $C_{20}ON_2H_{14}$
N	9.43	9.39 pCt.

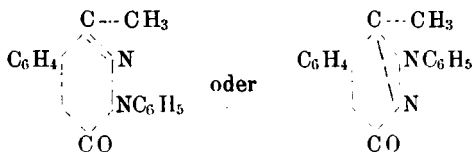
Diese Verbindung ist in Wasser unlöslich und schwer löslich in Alkohol; sie schmilzt bei 180—182°, in Natronlauge ist sie ganz unlöslich.

In ihrer Entstehungsweise erinnern die beschriebenen Verbindungen an die Lactone und inneren Amide wie Oxindol oder Isatin, unterscheiden sich aber von diesen wesentlich durch ihre schon oben hervorgehobene Beständigkeit gegenüber von Alkalien. Auch auf die Analogie jener Hydrazinverbindungen mit den entsprechenden des Hydroxylamins, von denen Gabriel¹⁾ zwei Repräsentanten kennen lehrte, kann hingewiesen werden; die Formeln der entsprechenden Verbindungen aus Acetophenon-*o*-carbonsäure stelle ich nebeneinander:



Auch bei diesen Verbindungen zeigt sich die bei den verschiedenartigsten Orthoverbindungen beobachtete innere Condensationsfähigkeit.

Bezüglich der Constitution der Phenylhydrazinderivate tritt dieselbe Frage auf, wie bei den kürzlich von Knorr²⁾ erhaltenen Pyrazolderivaten aus Benzoylacetessigäther, es bleibt auch hier noch unentschieden, welche Wasserstoffatome des Hydrazins mit dem Sauerstoffatom der Carbonylgruppe austreten, es kann dem Derivat der Acetophenoncarbonsäure folgende Constitution zukommen:



¹⁾ Diese Berichte XVI, 1994.

²⁾ Diese Berichte XVIII, 311.

Die Möglichkeit, dass die Ketonensäuren als ungesättigte Oxysäuren reagiren, wie Acetessigäther mit Anilin (s. Knorr und Antrick, diese Berichte XVII, 2870), scheint hier ausgeschlossen, weil die Orthobenzoylbenzoësäure sich den anderen Säuren ganz gleich verhält.

Die Reaktion der von der Phtalsäure derivirenden Ketonensäuren mit Phenylhydrazin entspricht derjenigen des Benzoylacetessigäthers, welcher als Ketonalkohol reagirt und die Pyrazolderivate liefert; vielleicht gelingt es aus den Hydrazinderivaten zu sauerstofffreien Verbindungen zu gelangen, welche jenen Pyrazolderivaten und auch den von Fischer und Tafel¹⁾ untersuchten Indazol oder Isoindazolderivaten verwandt sein würden.

160. Carl Arnold: Grundlagen zu einer neuen Stickstoffbestimmungsmethode von allgemeiner Anwendbarkeit.

(Eingegangen am 13. März.)

A. Goldberg hat bei Gelegenheit der von ihm in diesen Berichten (XVI, 2546) veröffentlichten Methode der titrimetrischen Bestimmung in Nitro- und Azoverbindungen bereits eine Uebersicht der bisher vorgeschlagenen, diesbezüglichen Methoden und der damit erzielten, durchweg unbefriedigenden Resultate gegeben. Im Archiv f. Pharm. 1882 habe ich die von mir mit der von Tamm-Guyard (Chem. News 1882, April 14) vorgeschlagenen Methode (Verbrennung mit einem Gemenge von 75 Theilen Natriumacetat und 45 Theilen Natronkalk), sowie mit der Methode Ruffler's (Verbrennung mit einem Gemenge von Natriumhyposulfit und Natronkalk, unter Zusatz von Kohle und Schwefel) erhaltenen Resultate veröffentlicht, wodurch die Unbrauchbarkeit beider Methoden bewiesen wurde. Im Repertor. f. analyt. Chem. 1882, 331, habe ich ferner eine Combination obiger Methoden beschrieben (Verbrennung mit einem Gemenge gleicher Theile Natronkalk, Natriumhyposulfit und Natriumacetat), welche bei anorganischen Nitraten bis auf wenige Zehntel stimmende Resultate ergab, während bei organischen Nitraten und Nitroverbindungen die Resultate immer noch 1—3 pCt. zu niedrig ausfielen.

(Ein Referat dieser Arbeiten ist in den Berichten nicht enthalten.)

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 227, 303.