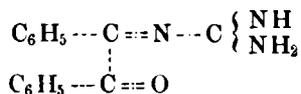


Die Constitution der Verbindung ist höchst wahrscheinlich folgende:



**Benzildiguanyl.** Lässt man 1 Molekülgewicht Benzil auf 2 Molekülgewichte Guanidin einwirken, so geben die beim Erkalten abgeschiedenen gelblichen Krystalle an kochendes Wasser eine Substanz ab, welche aus der farblosen Lösung beim Erkalten in krystallinischen Körnern ausfällt. Sie ist eine alkalisch reagierende und Kohlensäure aufnehmende Base, deren salzsaures Salz durch Verdunstenlassen seiner Lösung in langen Nadeln erhalten wird. Letzteres löst sich sehr leicht in Wasser, Alkohol und Salzsäure. Vorläufig habe ich nur das unlösliche Platindoppelsalz dieser Verbindung analysirt, welches in kleinen Würfeln oder in grossen, aus Würfeln zusammengesetzten Blättern erhalten wird.

	Gefunden		Berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_6, 2\text{HCl}, \text{PtCl}_4$
	I.	II.	
C	27.81	—	27.39 pCt.
H	2.72	—	2.57 >
Pt	27.07	—	27.67 >
N	11.89	11.79	11.98 >
Cl	30.59	—	30.38 >

Organisches Laboratorium der technischen Hochschule zu Berlin.

## 162. C. Liebermann: Ueber das Verhalten der Opian- und Nitroopiansäure gegen Phenylhydrazin.

(Eingegangen am 2. April.)

Zu den interessanten Gesichtspunkten, welche die Opiansäure,  $\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_2(\text{CO}_2\text{H})(\text{CO}\cdot\text{H})$  darbietet, gehört auch die benachbarte Stellung ihrer Aldehyd- und Carboxylgruppe, welche sie als den Halb-aldehyd einer substituirten Phtalsäure erscheinen lässt.

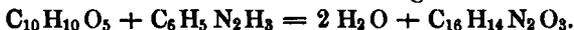
Es schien daher angezeigt, mit Hülfe dieser Säure festzustellen, wie sich aromatische *o*-Aldehydsäuren gegen Phenylhydrazin verhalten.

Der Versuch hat ergeben, dass 1 Molekül Opian- und Nitroopiansäure sich mit grosser Leichtigkeit mit 1 Molekül Phenylhydrazin unter Austritt nicht von einem, sondern von zwei Molekülen Wasser zu sehr beständigen Verbindungen vereinigen, in welchen wahrscheinlich neue ringförmige Atomgruppierungen anzunehmen sind.

Opianylphenylhydrazid,  $C_{16}H_{14}N_2O_3$ . Zu seiner Darstellung wird 1 Molekül in möglichst wenig siedendem Wasser gelöster Opian-säure mit der heissen, wässrigen Lösung je eines Moleküls salzsauren Phenylhydrazins und essigsäuren Natrons vermischt. Alsbald findet die Ausscheidung eines gelblichen Oeles statt, welches beim Erkalten erstarrt. Das abfiltrirte, feste Product lässt sich aus Alkohol, in welchem es in der Wärme leicht löslich ist, zu fast farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt  $175^{\circ}$  umkrystallisiren. Die Ausbeute beträgt 90 pCt. der theoretischen.

	Berechnet	Gefunden
C	67.91	68.08 pCt.
H	5.01	4.96 ›
N	10.07	9.93 ›

Die Substanz entsteht nach der Gleichung:



In Alkalien ist die Verbindung unlöslich, die saure Natur der Opiansäure ist demnach verschwunden. Sie hat dagegen den Charakter einer äusserst schwachen Base, insofern sie sich in rauchender Salz-säure in der Kälte löst, durch Wasserzusatz aber wieder gefällt wird. Ihre Lösung in conc. Schwefelsäure kann man auf  $130^{\circ}$  erwärmen, ohne dass eine Zerlegung der Substanz eintritt, die durch Wasser unverändert wieder abgeschieden wird.

Nitroopiansäurephenylhydrazin,  $C_{16}H_{13}N_3O_6$ . Führt man den obigen Versuch mit Nitroopiansäure unter denselben Bedingungen aus, so nimmt die Mischung sogleich eine tief gelbrothe Farbe an. Beim Erkalten scheidet sich die neue Verbindung ziemlich quantitativ in prachtvoll karminrothen Nadeln ab, welche bei  $184^{\circ}$  schmelzen.

Die Verbindung hat die Zusammensetzung  $C_{16}H_{13}N_3O_6$ .

	Gefunden	Berechnet
C	55.84	55.65 pCt.
H	4.62	4.35 ›
N	12.56	12.17 ›

und entsteht im Gegensatz zur vorigen aus 1 Molekül Nitroopiansäure und 1 Molekül Phenylhydrazin unter Austritt nur eines Moleküls Wasser. Sie ist noch eine Säure, da sie sich in kalten Alkalien, Ammon und Barytwasser mit rother Farbe löst und wird durch Säuren in der Kälte unverändert wieder gefällt. Offenbar ist sie das gewöhnliche Phenylhydrazinderivat der Nitroopiansäure:



Aus heissen Lösungsmitteln lässt sich die Substanz nicht ohne theilweise Umwandlung in die folgende Verbindung umkrystallisiren; man kann sie aber durch Lösen in kaltem Aceton und Wiederfällen mit Wasser reinigen.

Kocht man die Verbindung mit Eisessig, so wird die ursprünglich rothe Lösung nach wenigen Augenblicken hellgelb. Beim Abkühlen erstarrt sie dann zu prachtvoll citronengelben Nadeln, welche in quantitativer Ausbeute erhalten werden. Dieselbe gelbe Verbindung bildet sich auch, wenn man die rothe Phenylhydrazinverbindung in conc. Schwefelsäure löst und zu der hellgelben Lösung Wasser zusetzt. Auch rauchende Salzsäure, welche die rothe Verbindung in der Kälte zuerst roth löst, bewerkstelligt unter Gelbwerden der Lösung die Umwandlung in der Kälte nach kurzer Zeit und momentan beim Erhitzen. Phenylhydrazin wird dabei nicht abgespalten.

Nitroopianylphenylhydrazid,  $C_{16}H_{13}N_3O_5$ . Die gelbe Verbindung krystallisirt in schönen, seideglänzenden gelben Nadeln, welche bei  $173^{\circ}$  schmelzen. Aus der rothen Verbindung ist sie, wie die Analyse zeigt, durch Austritt eines Moleküls Wasser entstanden.

	Gefunden	Berechnet
C	58.36	58.71 pCt.
H	4.23	3.97 »
N	13.12	12.84 »

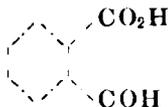
Nitroopianylphenylhydrazid ist in Alkalien auch beim Kochen unlöslich; es löst sich in heisser, rauchender Salzsäure und fällt durch Wasser unverändert aus. Mit rauchender Salzsäure und mit conc. Schwefelsäure lässt es sich bis  $130^{\circ}$  erhitzen, ohne Zersetzung zu erleiden. Gleich beständig ist es gegen Phosphorsuperchlorid und Phosphoroxychlorid bis  $160^{\circ}$ . Zinn und Salzsäure reducirt es zu einer Amidoverbindung.

Der Austritt von 2 Wassermolekülen, der Verlust der Säurenatur dieser Verbindungen, endlich ihre grosse Beständigkeit gegen heisse Mineralsäure zeigen genugsam, dass hier eine andere Klasse von Verbindungen als die gewöhnlichen Hydrazinverbindungen der Aldehyde vorliegt.

Offenbar hat bei der Bildung dieser Verbindungen ein gleichzeitiger Angriff desselben Phenylhydrazinmoleküls auf die aldehydrische und auf die derselben benachbarte Carboxylgruppe stattgefunden.

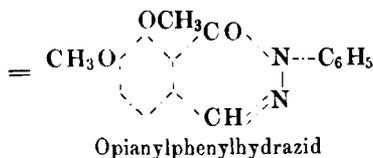
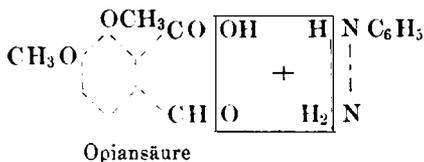
Aehnliche Erfahrungen hat bezüglich der Einwirkung der aromatischen *o*-Ketoncarbonsäure gegen Phenylhydrazin Roser<sup>1)</sup> gemacht.

Für die speciellere Formulirung dieser Verbindungen liegen noch verschiedene Möglichkeiten vor, namentlich so lange es nicht feststeht, ob man die aromatischen *o*-Aldehydsäuren nach der einfachen Formel als:

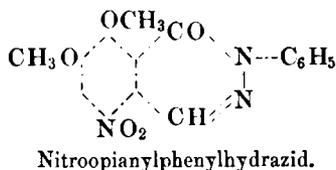


<sup>1)</sup> Diese Berichte XVIII, 802.

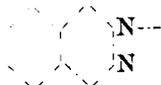
auffassen darf, oder vielleicht schon bei ihnen eine innere Bindung zwischen den *o*-Substituenten anzunehmen hat<sup>1)</sup>). Geht man indessen von der wahrscheinlicheren ersteren Formel aus, so stimmen die ermittelten Thatsachen am besten zu der folgenden Bildungsart und Formulierung:



und



Falls die weiteren Untersuchungen diese Ansicht bestätigen, so hätte man es hier mit Verbindungen des Chemas:



»Opiazinen«, »Phtalazinen« zu thun, welche wie die »Chinopaline« und »Cämoline« zwei Stickstoffatome in einem Kern, aber in verschiedener Reihenfolge der Kohlenstoff- und Stickstoffatome enthalten.

Gegen salzsaures Hydroxylamin reagirt Opionsäure ähnlich wie gegen Phenylhydrazin gleichfalls unter Austritt von zwei Wassermolekülen.

Berlin. Org. Laborat. d. Techn. Hochschule.

<sup>1)</sup> Die schon von Wöhler entdeckte unlösliche Modification der Opionsäure, in welcher letztere auch ihre Säurenatur verloren hat, wird mich vielleicht noch später auf diesen Punkt zurückführen.