

Auch bei der Untersuchung der Spaltungsproducte der Eiweisskörper lässt sich die Benzoylirung in wässriger Lösung mit Vortheil verwerthen. Es lässt sich mit Hülfe derselben sicher nachweisen, dass durch einfache Spaltungen von Eiweiss durch Säuren oder Alkalien oder lösliche Fermente weder Diamine noch Cystin gebildet werden. Wohl entsteht hierbei eine öfters beobachtete schwefelhaltige Substanz, welche beim Kochen mit Blei und Natronlauge ihren Schwefel leicht abgiebt, und dieser Körper liefert bei der Benzoylirung auch eine Säure, welche Schwefel und Stickstoff neben dem Benzoylreste enthält und in Aether sich leicht löst; allein wir haben von diesem Körper trotz gewisser Aehnlichkeiten mit dem Cystin bisher nur constatiren können, dass er vom Cystin durch die Unterschiede in der Löslichkeit verschieden sei. Wir haben seine Zusammensetzung noch nicht ermittelt, weil er bis jetzt nicht krystallisirt erhalten werden konnte.

Bleiben Eiweisskörper aber auch nur kurze Zeit der Einwirkung von Spaltpilzen, welche in gefaulten Flüssigkeiten sich finden, ausgesetzt, so kann man die Bildung von Diaminen mit der Benzoylchloridreaction bald nachweisen.

Es ist bemerkenswerth, dass zum Unterschiede von den oben genannten Diaminen die Körper, welche 2 Amidogruppen an ein und dasselbe Kohlenstoffatom gebunden enthalten, wie Guanidin, Kreatin, Harnstoff, verschiedene Körper der Harnsäuregruppe beim Schütteln mit Benzoylchlorid und Natronlauge gar nicht benzoylirt werden.

Freiburg i. B., Universitätslaboratorium, August 1888.

#### 507. H. v. Pechmann: Ueber Osazone.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 15. August.)

Die von E. Fischer als Osazone bezeichneten Körper, welche durch Vereinigung von 1.2-Diketoverbindungen mit zwei Molekülen Phenylhydrazin entstehen, nehmen das Interesse des Chemikers vorwiegend als Hilfsmittel zur Erkennung und Unterscheidung der genannten Substanzen, einzelner Zuckerarten und ähnlicher Verbindungen in Anspruch. Gegenstand specieller Untersuchung sind die Osazone bis jetzt nicht gewesen, und unsere Kenntnisse über diese Verbindungen

sind so unvollständig, dass wir selbst eine Reaction zu ihrer Erkennung noch entbehren.

Die Frage, ob eine Substanz, über deren Natur ihre Genesis keinen Aufschluss ertheilt, als Osazon anzusprechen sei oder nicht, ist bis jetzt zweimal Object experimenteller Forschung gewesen. Ich erinnere daran, dass die Aufgabe in beiden Fällen auf indirectem Wege gelöst wurde, indem einmal Japp und Klingemann<sup>1)</sup>, die aus dem sogenannten »Benzolazoaceton« und Phenylhydrazin entstehende Substanz durch Vergleichung mit dem Methylglyoxalosazon als ein Osazon erkannten, und das andere Mal Beyer und Claisen<sup>2)</sup> den Nachweis für die Abwesenheit der Osazongruppe in dem aus Benzolazoacetessigaldehyd und Phenylhydrazin gebildeten Körper lediglich auf einem Umwege führen konnten.

Gelegentlich einer Arbeit über Hydrazoxime, d. h. Hydrazone der Nitrosoketone, deren Ergebnisse demnächst publicirt werden, hatte sich das Bedürfniss nach einer allgemeinen Reaction auf Osazone wiederholt fühlbar gemacht. In Folge dessen wurden einige Versuche mit Osazonen, und zwar mit den von den einfachsten 1. 2-Diketoverbindungen der Fettreihe sich ableitenden, angestellt, welche zu Wahrnehmungen führten, deren weitere Verfolgung nicht werthlos erschien. Die Richtung, in welcher sich diese Versuche bewegten, war durch die Beobachtung bestimmt worden, dass die genannten Körper unter dem Einflusse von Luft und Licht, vermuthlich in Folge eines Oxydationsprocesses, sich röthen. Es zeigte sich bald, dass sie thatsächlich durch beliebige Oxydationsmittel mit grösster Leichtigkeit in gefärbte Verbindungen übergeführt werden, welche an charakteristischen Merkmalen nichts zu wünschen übrig lassen und daher auch zu einem Nachweis selbst geringer Mengen der genannten Osazone geeignet sind. Diese Oxydationsproducte der Osazone sind intensiv bordeauxrothe und ebensolche Lösungen bildende, prächtig krystallisirende Substanzen. Zum Nachweis eines Osazons wird das zu prüfende Material mit einem Tropfen Alkohol benetzt und mit etwas Eisenchlorid gelinde erwärmt; schüttelt man nach dem Erkalten mit Aether, so nimmt derselbe bei Gegenwart eines Osazons eine rothe bis rothbraune Färbung an.

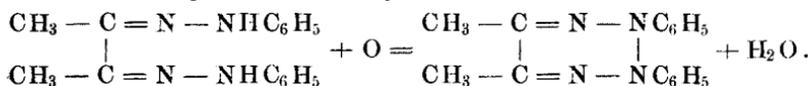
Die vorläufige Untersuchung der verschiedenen, bis jetzt bekannten Osazone auf ihr Verhalten gegen Oxydationsmittel hat ergeben, dass nur diejenigen, welche sich von den einfacheren fetten Diketoverbindungen und solchen, die nur ein aromatisches Radical enthalten, ableiten, die geschilderte Reaction geben. Benzilosazon zeigt die Reaction merkwürdigerweise nicht; seine Oxydation erfolgt jedoch unter

<sup>1)</sup> Diese Berichte XX, 3398.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XXI, 1697.

anderen Bedingungen, welche ich nicht genügend studirt sind. Ferner versagt die Reaction bei Osazonacetylglyoxylsäure, Osazondioxyweinsäure und Tartrazin, sowie bei Glucosazon. Bei den erstgenannten Verbindungen erfolgt nach Versuchen mit der Acetylglyoxylsäure unter den eingehaltenen Bedingungen Pyrazolonbildung. Das Glucosazon bietet chemischen Agentien so vielfache Angriffspunkte, dass ein anderer Verlauf des Oxydationsprocesses kaum überraschen kann. Die von Beyer und Claisen entdeckten Hydrazone der Benzolazoderivate der 1.3-Diketone<sup>1)</sup>, welche nach den Untersuchungen derselben keine Osazone sind, geben auch die Osazonreaction nicht. Ist demnach die Reaction in der beschriebenen Form auch keiner allgemeinen Anwendung fähig, so wird doch immer dann, wenn sie überhaupt eintritt, auf die Anwesenheit eines Osazons geschlossen werden können.

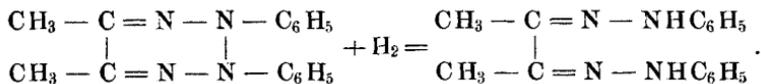
Die nähere Untersuchung der gefärbten Oxydationsproducte ergab, dass sich dieselben von den Osazonen durch einen Mindergehalt von zwei Wasserstoffatomen unterscheiden. Man dürfte wohl in der Annahme nicht fehl gehen, dass die Wasserstoffe der beiden Imidgruppen wegoxydirt werden und durch ihren Austritt die Entstehung eines ringförmigen Complexes von 2 Kohlenstoff- und 4 Stickstoffatomen verursachen. Dafür spricht auch die Thatsache, dass Osazone, deren Imidwasserstoffe durch Alkyle vertreten sind, die Reaction nicht geben. Folgende Gleichung veranschaulicht die in diesem Sinne gedachte Metamorphose des Diacetyllosazons:



Die neuen Substanzen lassen sich demnach als Tetrazone auffassen, und ich bezeichne dieselben, um sowohl ihre Entstehung als ihre Verschiedenheit von den durch Oxydation der secundären Hydrazine entstehenden Tetrazone anzudeuten, mit dem Collectivnamen Osotetrazone.

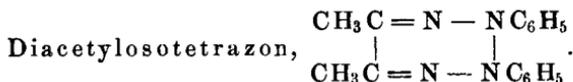
Die Osotetrazone sind völlig neutrale Substanzen und unterscheiden sich dadurch von den meisten Osazonen, welche mit Salzsäure salzartige Verbindungen eingehen.

Durch Reductionsmittel, am elegantesten durch Phenylhydrazin, gehen sie wieder in Osazone über:



Eine originelle Umwandlung erleiden sie durch die Einwirkung verdünnter Säuren, auf welche ich nach der Beschreibung einiger Osotetrazone später zurückkommen werde.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXI, 1697.



Dieser Körper entsteht durch Oxydation des Diacetylosazons. Zur Gewinnung des letzteren und ähnlicher Osazone ist es nicht nothwendig, von den entsprechenden Diketoverbindungen auszugehen, sondern man combinirt Phenylhydrazin entweder nach Japp und Klingemann<sup>1)</sup> mit den von denselben als Ketohydrazone erkannten sogenannten Benzolazoketonen oder nachdem von mir<sup>2)</sup> angegebenen Verfahren mit Nitrosoketonen. Da letztere Methode ohne Weiteres ein reines Material liefert, so gestaltete sich die Darstellung der Osazone, speciell des Diacetylosazons, folgendermaassen.

In einer geräumigen Flasche werden 14.4 Theile Methylacetessigäther mit 250 Theilen Wasser und 48 Theilen Natronlauge 1:5 gemischt, nach etwa 24 Stunden 7 Theile Natriumnitrit und dann allmählich so lange verdünnte Schwefelsäure zugegeben, bis eine Probe der Flüssigkeit Tropäolinpapier eben violett färbt; bei dieser Operation ist es zweckmässig das Gefäss in Eiswasser zu stellen und die Flüssigkeit mittels Durchsaugen eines Luftstromes in andauernder Bewegung zu erhalten. Hierauf wird mit Natronlauge bis zur Gelbfärbung versetzt und mit Essigsäure angesäuert. Die so gewonnene verdünnte Lösung von Nitrosomethylaceton wird in einer Porzellanschale unter Umrühren mit einer Lösung von 10.8 Theilen Phenylhydrazin in 30 Theilen 50procentiger Essigsäure versetzt. Es scheidet sich darauf ein Hydrazoxim von der Zusammensetzung  $\text{CH}_3 - \text{C}(\text{N}_2\text{H} \text{C}_6\text{H}_5) - \text{C}(\text{NOH}) - \text{CH}_3$ , welches später beschrieben wird, in Form nahezu farbloser Nadelchen ab, welche nach völliger Klärung der Flüssigkeit, abgesaugt, ausgewaschen und auf dem Wasserbad getrocknet werden. Das Product wird dann gewogen und in heisser alkoholischer Lösung mit soviel in der dreifachen Menge 50procentiger Essigsäure gelöstem Phenylhydrazin versetzt, dass auf je 10 Theile Oxim 6 Theile Hydrazin kommen und etwa eine Stunde lang auf dem Wasserbad erhitzt. Das schwerlösliche Osazon scheidet sich schon in der Hitze nahezu vollständig als gelbes Krystallpulver ab und wird nach dem Absaugen und Auswaschen auf dem Wasserbade getrocknet. 144 g Methylacetessigäther liefern 180 g Osazon, welches bei 245° schmilzt und in diesem Zustande für die weitere Verarbeitung geeignet ist.

Osotetrazon. Die Oxydation der Osazone kann durch die mannichfaltigsten Oxydationsmittel basischer oder saurer Natur bewerkstelligt werden. Quantitativ verläuft der Process in Abwesenheit

<sup>1)</sup> Diese Berichte XX, 3398.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XX, 2543.

starker Säuren. Als zweckmässigstes Oxydationsmittel erwies sich Kaliumdichromat in verdünnter essigsaurer Lösung. 5 Theile Osazon werden mit 4 Theilen Kaliumdichromat in 20 Theilen Wasser und 5 Theilen 50procentiger Essigsäure auf dem Wasserbad erwärmt, bis das Osazon intensiv rothbraun gefärbt ist und die vorher klare Flüssigkeit sich unter beginnender Gasentwicklung deutlich trübt, worauf man noch mehrere Minuten in der Hitze stehen lässt. Bei 20 bis 30 g Osazon nimmt die Operation gegen  $\frac{1}{2}$  Stunde in Anspruch. Das Tetrazon wird nach dem Erkalten abgesaugt, mit Wasser gewaschen und durch Erwärmen auf dem Wasserbad zur Trockne gebracht. Zur Gewinnung in analysenreinem Zustande wird es zweckmässig zuerst aus heissem Aceton und dann aus kochendem Alkohol, in welchem es ziemlich schwer löslich ist, umkrystallisirt und dadurch in Form dunkelbordeauxrother, stark glänzender, flacher, verfilzter Nadeln erhalten.

Ber. für $C_{16}H_{16}N_4$	Gefunden
C 72.7	72.6 pCt.
H 6.1	6.2 »
N 21.2	21.4 »

Der Körper schmilzt bei  $169^{\circ}$  unter Zersetzung. Löslich in Chloroform, Benzol, etwas weniger in Aether, noch weniger in Aceton und Alkohol, fast unlöslich in Eisessig, ganz unlöslich in Wasser; die Lösungen sind roth mit einem Stich in's Braune. — Concentrirte Schwefelsäure nimmt das Tetrazon mit blauer Farbe auf, die aber augenblicklich in ein schmutziges Braun übergeht. — Beim Erwärmen mit Phenylhydrazin entsteht eine rothe Lösung, welche bei höherer Temperatur unter Aufschäumen farblos wird; Alkohol scheidet dann reinstes Osazon, Schmelzpunkt  $245^{\circ}$ , ab.



Dieser Körper entsteht durch Oxydation des Methylglyoxalosazons. Letzteres wird am zweckmässigsten nach dem für das Diacetylderivat beschriebenen Verfahren gewonnen. 13 Theile Acetessigäther werden durch Stehenlassen mit 48 Theilen Natronlauge 1:5 und 250 Theilen Wasser verseift, mit 7 Theilen Natriumnitrit und dann mit Schwefelsäure bis zur starksauren Reaction verfasst. Hierauf wird alkalisch gemacht, mit Essigsäure angesäuert und mit 10.8 Theilen Phenylhydrazin in 30 Theilen 50procentiger Essigsäure vermischt. Es scheidet sich das Hydrazoxim,  $\text{CH}_3 - \text{C}(\text{N}_2\text{H C}_6\text{H}_5) - \text{CH}(\text{NOH})$ , welches anderwärts beschrieben wird, als fadenziehende, in Bälde krystallinisch erstarrende Masse ab, welche abgesaugt, gewaschen und auf dem Wasserbad getrocknet wird. Das Product wird

hierauf in möglichst wenig kochendem Alkohol aufgenommen und mit einer Lösung der äquimolecularen Menge Phenylhydrazin in der dreifachen Quantität 50procentiger Essigsäure eine Stunde lang auf dem Wasserbad erhitzt. Die Reactionsflüssigkeit, aus welcher sich das Osazon nur theilweise sofort abscheidet, versetzt man mit nicht zu wenig Wasser bis zur starken Trübung, erwärmt noch einige Zeit und lässt völlig erkalten. Das jetzt nahezu vollständig auskrystallisirende Osazon wird mit verdünntem Alkohol gewaschen und in der Wärme getrocknet. 130 g Acetessigäther lieferten 170 g Osazon. Durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol wird das früher <sup>1)</sup> beschriebene und analysirte Präparat vom Schmelzpunkt 145<sup>0</sup> erhalten. Für die Verarbeitung zu Tétrazon ist jegliche Reinigung überflüssig. Das Rohproduct wird mit den oben angegebenen Mengen des Oxydationsgemisches von Dichromat und Essigsäure behandelt, das in quantitativer Ausbeute entstehende Tétrazon schliesslich auf einem Thonteller zur Trockne gebracht. Durch Umkrystallisiren aus kochendem Alkohol erhält man in der Nuance etwas hellere, sonst dem Diacetylosotétrazon zum Verwechseln ähnliche Krystallnadeln.

Ber. für	H <sub>14</sub> N <sub>4</sub>	Gefunden
C	72.0	71.6 pCt.
H	5.6	5.6 »

Schmelzpunkt 106—107<sup>0</sup>, bei 124<sup>0</sup> tritt Zersetzung ein. Von Lösungsmitteln wird der Körper etwas leichter aufgenommen als das zuerst beschriebene Tétrazon, welchem er in seinem Verhalten gegen concentrirte Schwefelsäure und Phenylhydrazin völlig entspricht.

#### Glyoxalosotétrazon.

Diese aus Glyoxalosozon dargestellte Verbindung krystallisirt aus Alkohol in dunkelrothen, glänzenden Blättchen, die bei 152<sup>0</sup> unter Gasentwicklung schmelzen.

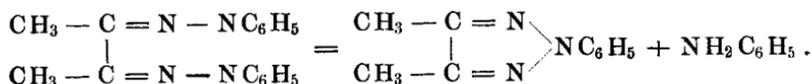
Oben wurde bereits angedeutet, dass die Osotétrazone unter dem Einflusse von Mineralsäuren merkwürdige Veränderungen erfahren. Die dabei auftretenden Producte stehen an chemischer Individualität hinter den Muttersubstanzen nicht zurück. Kocht man ein Osotétrazon mit verdünnter Salzsäure, so schmilzt es allmählich zu einem dunklen Harz zusammen und mit den Wasserdämpfen entweicht eine brennend riechende Substanz, welche sich zu farblosen Oeltröpfchen verdichtet. Die neuen Körper, welche auf diesem Wege in beliebigen Quantitäten dargestellt werden können, entstehen aus den Tétrazonen durch Ab-

<sup>1)</sup> Diese Berichte XX, 2543.



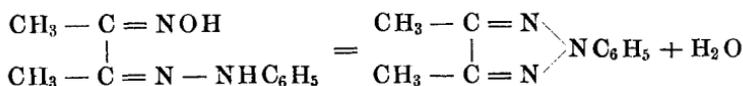
Die Bildungsweise der Osotriazone ist nämlich nicht auf die geschilderte Spaltungsfähigkeit der Osotetrazone beschränkt.

Die Osazone selbst liefern bei längerem Kochen mit verdünnten Säuren neben Anilin Triazone. Der Process verläuft möglicherweise nach der Gleichung:



Die bis jetzt erhaltenen, ganz ungenügenden Ausbeuten gestatten zwar kaum, dieser Bildungsweise eine besondere Wichtigkeit für die Beurtheilung der Constitution der Triazone beizulegen, jedoch dürfte die allerdings nur entfernte Aehnlichkeit, welche zwischen der von E. Fischer beobachteten Bildung von Indolen aus den Hydrazonen unter Abspaltung von Ammoniak und einer unter Austritt von Anilin stattfindenden Ringbildung herrscht, nicht gerade zu Ungunsten der letzteren sprechen.

An diese zweite Entstehungsweise der Osotriazone reiht sich endlich noch eine dritte an. Betrachtet man die Formel des bereits oben flüchtig erwähnten Hydrazoxims des Diacetyls, so liegt der Gedanke nahe, dasselbe durch Wasserabspaltung im Sinne der Gleichung:



in ein Triazon mit der ringförmigen Gruppe  $\text{C}_2\text{N}_3$  zu verwandeln. Der Versuch gelingt in der That und liefert ein mit dem Osotriazon aus Osotetrazon identisches Product, wenn man nichtsaure Condensationsmittel, wie die Chloride des Phosphors, auf das Hydrazoxim einwirken lässt. Der Austritt von Wasser gestaltet sich am einfachsten in der durch die Gleichung veranschaulichten Form. Daher dürfte in dieser dritten Bildungsweise der Osotriazone eine gewisse Bestätigung der Annahme liegen, dass in denselben thatsächlich eine ringförmige Atomgruppe  $\text{C}_2\text{N}_3$  enthalten sei.

Das nun folgende experimentelle Material hoffe ich später durch beweiskräftigere Versuche ergänzen zu können.

### Dimethylphenylosotriazon, $\text{C}_2\text{N}_3(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_5$ .

I. Darstellung aus Diacetylosotetrazon. Wenn man Diacetylosotetrazon durch Erwärmen mit Eisenchlorid zu Tetrazon oxydirt, und das Product ohne Weiteres nach Zusatz von etwas Salzsäure der Destillation unterwirft, so erhält man nicht unbedeutende Mengen Triazon. Zweckmässiger ist es jedoch, die Oxydation des Osazons in der oben beschriebenen Weise vorzunehmen, das Tetrazon zu

isoliren und das so gewonnene Rohproduct mit Salzsäure zu spalten. Zu diesem Zwecke erwärmt man es in Portionen von 20—30 g mit der 6—7fachen Menge Wasser und der  $1\frac{1}{2}$ fachen Menge concentrirter Salzsäure so lange auf dem Wasserbad, bis alles Feste in ein braunes Oel verwandelt ist und treibt dann das Osotriazon durch einen Dampfstrom über. Die Erfahrung hat gelehrt, dass die Ausbeute erhöht wird, wenn man dem Reactionsgemische die  $1\frac{1}{2}$ fache Menge 50procentiger Eisenchloridlösung zusetzt. Als Nebenproduct entstehen nicht unerhebliche Mengen Diacetylhydrazon, dessen Bildung merkwürdigerweise zur Hauptreaction wird, wenn man die Spaltung des Tetrazons in alkoholischer Lösung vornimmt.

II. Aus Diacetylhydrazoxim. Das auf die oben beschriebene Weise aus Methylacetessigäther dargestellte Hydrazoxim wird zur Reinigung aus wenig kochendem Alkohol umkrystallisirt und bildet dann farblose Prismen vom Schmelzpunkt  $158^{\circ}$ . Die nähere Beschreibung dieses Körpers erfolgt in einer besonderen Mittheilung.

In eine Mischung von 30 g Hydrazoxim mit 300 g Chloroform, welche sich in einem gut abgekühlten und mit weitem Liebig'schen Kühler versehenen Kolben befindet, wurden durch die obere Oeffnung des Kühlrohres portionenweise 40—45 g Phosphorpentachlorid geworfen. Unter lebhafter Reaction und starker Wärmeentwicklung färbte sich das Hydrazoxim vorübergehend gelb und ging schliesslich völlig in Lösung. Als keine Reaction mehr zu beobachten war, wurde 10 Minuten auf dem Wasserbade erwärmt und nach dem Erkalten vorsichtig mit Wasser zersetzt. Das mittelst eines Scheidetrichters isolirte Chloroform, in welchem das Reactionsproduct enthalten ist, wird gewaschen, filtrirt und abdestillirt, worauf das Triazon aus dem Rückstande mit Dampf übergetrieben wird.

Zur weiteren Verarbeitung des auf dem einen oder anderen Wege gewonnenen, in viel Wasser suspendirten Oeles auf reines Triazon versetzt man die alkalisch gemachten Destillate unter Umschütteln so lange mit starker Kaliumpermanganatlösung, als Entfärbung eintritt. Durch diese Behandlung werden alle Verunreinigungen zerstört, während das Triazon in der Kälte nicht angegriffen wird. Letzteres wurde aus der viel suspendirten Braunstein enthaltenden Flüssigkeit durch einen Dampfstrom abgetrieben, den Destillaten durch dreimaliges Schütteln mit Aether entzogen und nach dem Trocknen mit Chlorcalcium im luftverdünnten Raum destillirt. Die Ausbeute aus Osazon betrug etwa 20 pCt. der Theorie.

Das Dimethylphenylosotriazon destillirt bei einem Drucke von 60 mm bei  $192^{\circ}$  als farbloses Oel. Unter Atmosphärendruck liegt der Siedepunkt etwa bei  $255^{\circ}$ . In kühler Umgebung erstarrt das Oel zu farblosen, durchsichtigen Krystallen, welche bei  $35^{\circ}$  schmelzen.

	Ber. für $C_{10}H_{11}N_3$	Gefunden		
		I.		II.
C	69.4	69.1	69.2	69.3 pCt.
H	6.4	6.6	6.4	6.4 »
N	24.2	24.4	—	24.7 »
Dichte, H = 1		86.5	81	80

im Diphenylamin-, Phenanthrendampf

Die unter I stehenden, analytischen Daten beziehen sich auf ein Material, welches aus Tetrazon, die unter II auf ein solches, das aus Hydrazoxim dargestellt wurde.

Reines Triazon besitzt einen schwachen, wenig charakteristischen Geruch; beim Kochen mit Wasser riechen die entweichenden Dämpfe zuerst schwach gewürzhaft, nachher aber sehr brennend. Beim Aufbewahren verändert es sich nicht. In Wasser fast unlöslich, löst es sich in allen anderen Flüssigkeiten.

Es besitzt äusserst schwach basische Eigenschaften. In concentrirten Säuren, Salzsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure, löst es sich auf, wird aber schon durch einige Tropfen Wasser wieder abgeschieden. Indessen bildet es ein krystallisirendes Pikrat.

Rauchende Salpetersäure verändert es in der Kälte nicht. Versetzt man eine solche Lösung mit concentrirter Schwefelsäure, so fällt Wasser ein aus Alkohol in weissen Nadeln krystallisirendes Nitroproduct, welches bei  $227^{\circ}$  schmilzt und zur Erkennung äusserst geringer Mengen der Substanz geeignet ist.

Gegen Reductionsmittel ist der Körper äusserst beständig; Jodwasserstoff und Phosphor sind bei  $200^{\circ}$  ohne Wirkung, Natrium und Alkohol, besser Amylalkohol, scheinen Wasserstoff zu addiren, ohne die gewünschte Sprengung herbeizuführen; jedoch konnten geringe Mengen flüchtiger Basen, darunter Anilin, nachgewiesen werden.

Oxydationsmittel verursachen erst bei anhaltendem Kochen eine Veränderung; mit alkalischem Permanganat entsteht eine schön krystallisirende, vermuthlich zweibasische Säure.

#### Methylphenylosotriazon, $C_2N_3HCH_3C_6H_5$ .

Dieser Körper wurde aus Methylphenylosotetrazon durch Spaltung mit Salzsäure nach dem beschriebenen Verfahren dargestellt und gereinigt. Ausbeute wie oben. Das reine Triazon bildet ein schwach riechendes, farbloses Oel, welches unter 60 mm Druck bei  $149$ — $150^{\circ}$  siedet und bei Atmosphärendruck ebenfalls ohne Zersetzung destillirbar ist.

	Ber. für $C_9H_9N_3$	Gefunden
C	67.9	67.9 pCt.
H	5.6	5.6 »
N	26.5	26.6 »

Das Methylphenylosotriazon gleicht seinem Homologen in jeder Beziehung. Charakteristisch ist folgende an die Pyrazoline erinnernde Reaction: Löst man in der alkoholischen Lösung der Verbindung ein Stückchen Natrium auf, so färbt sich die Flüssigkeit nach dem Erkalten allmählich von oben nach unten intensivroth; auf Zusatz von Wasser tritt Entfärbung ein. — Diazobenzolsalze verursachen in der wässerig-alkoholischen Lösung des Triazons eine braunrothe Fällung. Diese beiden Reactionen unterscheiden das Methylphenylvom Dimethylphenylosotriazon. Die letztere bestätigt die Annahme, dass in der Monomethylverbindung ein mit besonderer Reactionsfähigkeit ausgestattetes Wasserstoffatom enthalten ist, welches in der Dimethylverbindung durch die Methylgruppe vertreten ist. — Oxydationsmittel verwandeln die aliphatische Seitenkette des Methylphenyltriazons in die Carboxylgruppe unter Bildung der

Phenylosotriazoncarbonsäure,  $C_9H_7N_3O_2$   $HC_6H_5$ .

2 g Triazon, 4 g Permanganat, 50 ccm Wasser und 1 ccm verdünnte Natronlauge wurden im Wasserbade unter Rückfluss erhitzt und mittelst eines durchgesaugten Luftstromes in fortwährender Bewegung erhalten. Nach 24 Stunden wurde das unveränderte Oel mit Wasserdampf entfernt und der Rückstand filtrirt. Salzsäure scheidet aus dem durch Eindampfen concentrirten Filtrat eine reichliche Menge weisser, glänzender Nadeln ab, welche bei  $191-192^{\circ}$  schmelzen und durch Umkrystallisiren aus viel kochendem Wasser ihren Schmelzpunkt nicht ändern.

	Ber. für $C_9H_7N_3O_2$	Gefunden
C	57.1	57.2 pCt.
H	3.7	3.8 »
N	22.2	22.5 »

Die Verbindung ist löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, fast unlöslich in kaltem Wasser. Mit Wasserdampf ist sie nicht flüchtig.

Sie trägt den ausgesprochenen Charakter einer Säure, treibt Kohlendioxyd aus und liefert beständige Salze. Charakteristisch ist das schwer lösliche, aus heissem Wasser gut krystallisirende Baryumsalz. Das Silbersalz, ein weisser, beständiger Niederschlag, enthält

	Ber. für $C_9H_6AgN_3O_2$	Gefunden
Ag	36.5	36.5 pCt.

Die Lösung des Ammonsalzes giebt ferner farblose Niederschläge mit Bleiacetat, Kupfersulfat, Mercuronitrat, Mangansulfat; Sublimat giebt keine, Eisenchlorid eine gelbe Fällung. Die Lösung der freien Säure wird ebenfalls durch Silber-, Mangan-, Mercur-, Ferrisalze gefällt, die Fällung mit Bleiacetat ist im Ueberschuss des letzteren löslich.

Die Säure ist beim Erhitzen für sich unzersetzt flüchtig. Ihr Silbersalz giebt bei der Destillation ein Oel, welches mit Alkohol und Natrium die Reaction des Methylphenyltriazons giebt und vermuthlich als Phenylsotriazon anzusprechen ist.

Bemerkenswerth ist die Leichtigkeit, mit der die Säure im Gegensatz zum Osotriazon durch Natriumamalgam in der Kälte unter Bildung basischer Producte, darunter Anilin, gesprengt wird. Diese Reaction muss noch eingehender studirt werden. Nicht uninteressant erscheint es, hier hervorzuheben, dass die Festigkeit notorisch ringförmiger Gebilde gegen Reductionsmittel durch den Eintritt von Carboxylgruppen gelockert wird, und ich erinnere daran, dass in dieser Beziehung ein vollständiger Parallelismus zwischen Methylphenylsotriazon und der daraus entstehenden Carbonsäure einerseits und z. B. Picolin und Picolinsäure andererseits an den Tag tritt.

Hrn. Dr. A. Nieme spreche ich für die Unterstützung, welche er mir mit hingebendster Ausdauer gewährt hat, meinen besten Dank aus.

#### 508. A. Grete: Titrimetrische Bestimmung der Phosphorsäure mittelst Molybdänsäure.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 15. August.)

Bei Gelegenheit einer Untersuchung, welche zu dem Zweck an gestellt war, die Bedingungen zu finden, unter denen der gelbe Niederschlag von phosphormolybdänsaurem Ammon von constanter Zusammensetzung erhalten werden könnte, zeigte sich bei der Analyse von Knochenmehlen, in denen die organische Substanz nicht vollständig zerstört war, besonders nach Zusatz der ersten Tropfen der Molybdänsäurelösung eine weisse flockige Fällung, die bei fortgesetztem Zusatz sich in den gewöhnlichen gelben Niederschlag umzuwandeln schien.

Die Vermuthung, dass jener weisse Niederschlag durch Anwesenheit von Leim hervorgerufen sei, bestätigte sich vollkommen, da es gelang, die gesammte Phosphorsäure einer Lösung nach Zusatz von genügenden Leimmengen in Form dieses flockigen, bei grösserer Concentration der Lösungen käsigen Niederschlages auszufällen. Dagegen schlugen alle Versuche, in der Kälte auf diese Weise constant zusammengesetzte Niederschläge zu erhalten; fehl; je mehr Leim vorhanden war, desto mehr nehmen sie offenbar davon auf. Auch in der Hitze