

Dass sich die numerischen Versuchswerthe dieser Integralformel aber nicht genau fügen, habe ich bereits in früherer Abhandlung gezeigt, es scheint mir auch diese zwar meist vorgeschlagene Integrationsweise nicht gründlich genug, ich wäre daher gar nicht mehr auf diesen Formulirungsversuch zu sprechen gekommen, wenn ich nicht, wie folgende Zusammenstellung zeigt, bei Einführung eines Gliedes (d) für Zeitcorrection, wozu Analogiefälle berechtigen, etwas weniger ungenaue Uebereinstimmung mit der so erhaltenen Integralformel $k(t + d) = \lg u_0 - \lg u$, worin $d = 6$, erhalten hätte, obschon hierbei verschiedene Einflüsse noch nicht mitformulirt werden konnten.

Zeit	Normal-Lösung lg k	Verdünnte Lösungen	
		3fach lg k	4fach lg k
28	2.497	2.490	—
51	479	508	2.437
79	553	569	495
123	511	547	502
171	519	562	535
291	—	547	492

Tübingen, im Februar 1889.

65. Victor Meyer: Ueber Ringschliessung unter Abspaltung einer Nitrogruppe aus dem Benzolkern¹⁾.

(Eingegangen am 6. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

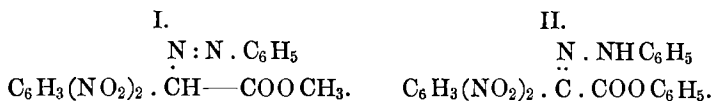
In Folgendem erlaube ich mir, eine überraschende Reaction zu beschreiben, welche ich bei Anlass einer grösseren, in Gemeinschaft mit den HHrn. G. Hausknecht und R. Demuth ausgeführten Versuchsreihe aufgefunden habe.

Durch Behandlung von Dinitrophenylessigester, $C_6H_3(NO_2)_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2CH_3$, mit Diazobenzollösung erhält man, wie Alexander Meyer und ich s. Z. gefunden haben²⁾, einen krystallisirten Azokörper,

¹⁾ Der kgl. Ges. der Wissensch. zu Göttingen mitgeth. am 5. Februar 1889.

²⁾ Diese Berichte XX, 535; XXI, 1307.

welchem man, nach seinem weiter unten beschriebenen Verhalten, sowie nach Analogie mit dem ebenso entstehenden Benzolazoderivate des Acetessigesters, nicht die Formel eines Benzolazoderivats, sondern vielmehr eines Hydrazons zuschreiben muss. Die Substanz hat nicht die zunächst zu erwartende Formel I, sondern vielmehr II:

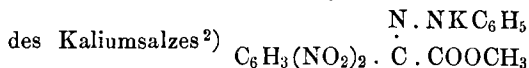


Der Körper bildet tief orangerothe Nadeln, welche, aus heissem Alkohol umkrystallisirt, bei 182—183° C. schmelzen und bei der Analyse folgende Zahlen ergaben:

- I. 0.3012 g Substanz gaben 0.5776 g Kohlensäure und 0.1002 g Wasser.
 II. 0.1208 g gaben 17.7 ccm feuchten Stickstoff bei 18° und 740 mm Druck.

	Gefunden	$\text{N} \cdot \text{NHC}_6\text{H}_5$ Ber. für $\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{C} \cdot \text{COOCH}_3$
C	52.30	52.33 pCt.
H	3.70	3.49 »
N	16.47	16.28 »

Bereitet man eine Lösung dieses Körpers, welche bei Zimmertemperatur auf ein Theil der Substanz circa 250 Theile Alkohol enthält¹⁾, und setzt zu der Flüssigkeit, welche die Farbe einer concentrirten Kaliumbichromatlösung besitzt, etwas Kalilauge — Natron wirkt in derselben Weise —, so erhält man eine tiefblaue Lösung

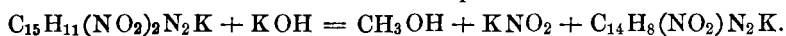


Lässt man diese Lösung einige Minuten bei Zimmertemperatur stehen, so verschwindet die blaue Farbe und nach kurzer Zeit hat man eine rein hellgelbe Flüssigkeit, welche bald reichliche Mengen eines schwefelgelben, krystallisirten Kaliumsalzes ausscheidet. In dieser äusserst verdünnten, nur der Zimmertemperatur ausgesetzten Lösung hat sich nun bei dem beschriebenen Farbumschlag eine Umsetzung vollzogen, bei welcher Abspaltung einer Nitrogruppe, Ringschliessung und Verseifung des Esters zu Kaliumsalz stattfindet.

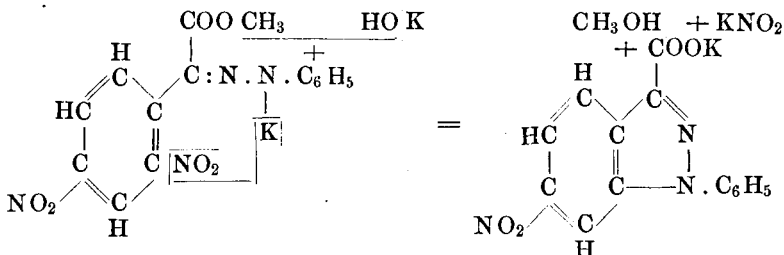
¹⁾ Eine bei Zimmertemperatur klare Lösung von dieser Concentration kann man leicht durch Uebersättigung herstellen, indem man die eben abgekühlte Lösung sofort verarbeitet. Die bei Zimmertemperatur normal gesättigte Lösung ist viel verdünnter. 1 Theil des Körpers erfordert zur normalen Lösung bei Zimmertemperatur mehr als 400 Theile Alkohol.

²⁾ Ueber analoge Kaliumsalze von Hydrazonen — des Benzolazoacetessigesters und Benzolazoacetons — vergl. V. Meyer, diese Berichte XXI, 2121,

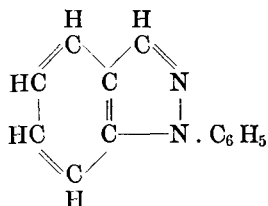
Die Reaction verläuft nach dem empirischen Schema:



Der zunächst räthselhafte Verlauf derselben wird verständlich, wenn man die (bekannte) Stellung der Nitrogruppen in dem Din Nitrophenylessigester berücksichtigt und bedenkt, dass die Abspaltung der in der Orthostellung befindlichen Nitrogruppe mit dem Kaliumatom zu der Bildung eines Pyrazolringes führen muss. Drückt man in diesem Sinne die Reaction durch das Schema:



aus, so gelangt man zu der Formel eines Benzopyrazolderivates. In der That zeigt die erhaltene Säure, wenn man sie in Form ihres (weiter unten beschriebenen) Esters untersucht, schwach die Pyrazolreaction¹⁾, offenbar wird die Schönheit derselben durch die Anwesenheit störender Gruppen, namentlich der Nitrogruppe, sehr beeinträchtigt. Es wird indessen nicht schwierig sein, die hier angenommene Structurformel zu prüfen, indem die Nitrogruppe und, wenn möglich, auch die Carboxylgruppe eliminirt werden. So ist die Bildung eines einfachen Phenylbenzopyrazols:



zu erwarten, welches sich mit Bestimmtheit als ein Pyrazol charakterisiren lassen sollte.

Nach den ersten Versuchen und der Analyse der erhaltenen Säure hatte ich geglaubt, dass dieselbe 2 Wasserstoffatome mehr enthalte, dass also einfach eine Nitrogruppe eliminirt und — unter Austritt von Kaliumnitrat — durch Wasserstoff ersetzt

¹⁾ Knorr, Ann. Chem. Pharm. 238, 200. Der Ester wird in siedender alkoholischer Lösung mit Natrium behandelt, die Flüssigkeit mit Wasser verdünnt, angesäuert und filtrirt; auf Zusatz eines Tropfens Kaliumbichromat entsteht eine rothe Färbung.

sei. Allein diese Annahme trifft nicht zu, denn erstens tritt nicht salpeter- sondern salpetrigsaures Salz aus, zweitens schliessen die Wasserstoffbestimmungen der Säure und des Esters eine wasserstoffreichere Formel aus, da in allen Fällen der Wasserstoffgehalt erheblich niedriger gefunden wurde, als dieser Formel entspricht, während er bei ähnlichen Nitroazokörpern stets zu hoch gefunden wird; endlich sollte, wenn die Reaction ohne Theilnahme der Azoresp. Hydrazongruppe verlief und einfach in einer Ersetzung von NO_2 durch Wasserstoff bestände, Dinitrophenylessigester sich ebenso verhalten, während er in Wirklichkeit von alkoholischem Alkali — mit dem er sofort ein tief braunes Salz bildet (ohne Zweifel $\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{CHK} \cdot \text{COOCH}_3$) — unter den angegebenen Bedingungen nicht weiter angegriffen wird.

Das bei der beschriebenen Reaction erhaltene Kaliumsalz, mit Alkohol ausgewaschen, besteht aus der formulirten Verbindung nebst Kaliumnitrit, welch letzteres leicht durch kaltes Wasser (indem das organische Salz fast unlöslich ist) ausgezogen und identificirt werden kann. Das gelbe Kaliumsalz, durch längeres Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure auf dem Wasserbade zersetzt, liefert die zu-

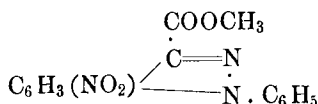
gehörige Säure $\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2) \begin{array}{l} \text{COOH} \\ | \\ \text{C}=\text{N} \\ | \\ \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$, welche schwefelgelbe,

in Alkohol sehr schwer lösliche Nadelchen vom Schmelzpunkte 272° bildet. Bei 265° bräunt sie sich. Nach Hantzsch's Nomenclatur wäre dieselbe als Nitrophenylbenzopyrazolcarbonsäure, nach Emil Fischer's Benennungsweise als Nitrophenylisindazolcarbonsäure zu bezeichnen. Die Analyse der Säure ergab:

- I. 0.1871 g Substanz gaben 0,4072 g Kohlensäure und 0.061 g Wasser.
 II. 0.0952 g gaben 12.6 ccm feuchten Stickstoff bei 22° und 755 mm Druck.

	Gefunden	Ber. für $\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2) \begin{array}{l} \text{COOH} \\ \\ \text{C}=\text{N} \\ \\ \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$
C	59.35	59.37 pCt.
H	3.62	3.18 »
N	14.89	14.84 »

Mit Methylalkohol und Salzsäuregas erst in der Kälte, dann in der Hitze behandelt, liefert sie den Methyläther, ebenfalls hellgelbe Nadelchen von dem Schmelzpunkte $191-192^\circ$ und der Formel:

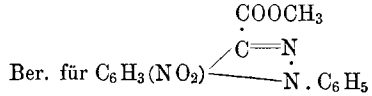


Analyse:

I. 0.2656 g gaben 0.5936 g Kohlensäure und 0.0994 g Wasser, 0.2238 g gaben 0.4988 g Kohlensäure und 0.0808 g Wasser.

II. 0.086 g gaben 10.7 ccm feuchten Stickstoff bei $18\frac{1}{2}^{\circ}$ und 752 mm Druck.

	Gefunden		Ber. für $C_6H_3(NO_2)$
	I.	II.	
C	60.95	60.78	60.61 pCt.
H	4.19	4.01	3.70 »
N	14.18	—	14.11 »



Ich beabsichtige, die angenommene Constitutionsformel einer eingehenden experimentellen Controle zu unterwerfen und gedenke die Reaction, welche vielfacher Erweiterung fähig erscheint, nach verschiedenen Richtungen zu verfolgen. Schon jetzt möchte ich indessen darauf hinweisen, dass eine ähnlich tief greifende, unter Abspaltung einer Nitrogruppe aus dem Benzolkern verlaufende Reaction unter analogen Verhältnissen (bei gewöhnlicher Temperatur und in 250 fach oder selbst viel stärker verdünnten Lösungen) wohl kaum beobachtet sein dürfte. Sie zeigt aufs Neue, welchen eigenartigen Verlauf eine chemische Reaction nehmen kann, wenn dieselbe das Zustandekommen eines sehr stabilen Complexes ermöglicht.

Ein besonderes Interesse bietet der beschriebene Versuch für die Demonstration, da hier das Zustandekommen des neuen Atomcomplexes durch einen überraschenden Farbenwechsel zum Ausdruck gebracht wird und direct beobachtet werden kann. Um die Erscheinung vorzuführen, eignet sich am besten die Lösung in circa 250 Theilen Alkohol, bei welcher der Farbenwechsel von tiefblau in hellgelb etwa 4 Minuten in Anspruch nimmt; die Reaction verläuft aber ganz ebenso bei Zimmertemperatur selbst in 4- bis 500facher Verdünnung, nur dauert sie alsdann länger — $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{2}$ Stunde. Beim gelinden Erwärmen tritt sie aber auch in diesem Falle momentan ein.

Noch sei bemerkt, dass die Homologen und Analogen des Hydrazons, welche aus Dinitrophenylessigester und Diazotoluol, Diazoxylol, Diazobenzolsulfosäure etc. entstehen, sich gegen Alkali ebenso verhalten, wie das beschriebene Hydrazon selbst.

Göttingen. Universitäts-Laboratorium.