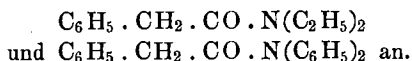


66. Georg Hausknecht: Ueber Derivate der Phenyllessigsäure und Phenylglyoxylsäure.

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

Nachdem V. Meyer und seine Schüler gezeigt haben, dass der Wasserstoff der Methylengruppe im Nitril der Phenyllessigsäure (Benzylecyanid) durch Alkyle ersetzbar ist, die entsprechenden Atome im Phenyllessigester dagegen nicht, habe ich versucht, wie sich die Amide der Phenyllessigsäure in dieser Hinsicht verhalten. Da in dem Phenyllessigsäureamid selbst die Wasserstoffatome der Amidogruppe schon eine Substitution erlauben, so stellte ich die Untersuchung mit dialkylirten Amiden,



Phenyllessigsäurediäthylamid.

Das Diäthylamid wurde aus dem Chlorid und Diäthylamin in stark verdünnter ätherischer Lösung bereitet. Bei der Rectification erhielt ich ein schwach gelblich gefärbtes, dickes Oel, das bei 295 bis 297° (corr.) siedet und nach 4 bis 5 wöchentlichem Stehen zu feinen perlmutterglänzenden Blättchen vom Schmp. 86° erstarrte.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

	Berechnet	Gefunden
für $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$		
= $\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{NO}$		
C	75.39	75.22 pCt.
H	8.90	9.08 »
N	7.33	7.27 »

und zwar lieferten

I. 0.243 g mit Kupferoxyd verbrannt 0.6702 g Kohlensäure und 0.1986 g Wasser.

II. 0.2779 g bei 18.5° und 748 mm Druck 35 ccm feuchten Stickstoff.

Auf dieses Amid liess ich einmal Natriumalkoholat und Benzylchlorid, ein anderes Mal Natriumalkoholat und Isobutylbromid wirken. Eine Substitution der Wasserstoffatome der Methylengruppe trat indessen nicht ein und ich gewann das unveränderte Ausgangsmaterial wieder.

2. Phenyllessigsäurediphenylamid.

Phenyllessigsäurechlorid wurde mit einer ätherischen Lösung von Diphenylamin versetzt. Nachdem die eingetretene schwache Erwärmung verschwunden war, wurde die über den ausgeschiedenen Krystallen von salzsaurem Diphenylamin stehende ätherische Lösung abgehoben, der Aether verjagt und das ausgeschiedene Oel mit Wasser

gekocht. Nach dem Ausschütteln mit Aether krystallisirten ganz schwach gelblich gefärbte seidenglänzende Nadelchen vom Schmp. 72°.

0.2296 g gaben bei 12° und 754 mm Barometerstand 9.2 ccm feuchten Stickstoff, entsprechend 4.77 pCt.

Berechnet für $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot N(C_6H_5)_2 = C_{20}H_{17}ON$ zu 4.88 pCt. Stickstoff.

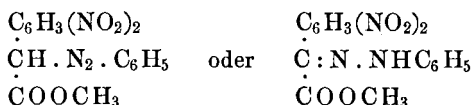
Auf dieses Amid liess man in analoger Weise Natriumalkoholat und Benzylchlorid wirken, ohne indessen auch hier eine Umsetzung und Substitution in dem erwarteten Sinne zu erhalten.

In gleicher Weise erwies sich Natriumalkoholat und Amylnitrit als indifferent gegen Phenylessigsäurdiäthylamid, während Benzylcyanid hierdurch glatt in ein Isonitrosoderivat übergeführt wird.

Auch die Methylester der *o*- und *p*-Mononitrophenylessigsäure erwiesen sich als nicht alkylierbar. Bei den Versuchen, aus *p*-Nitrophenylessigsäure ein Isonitrosoderivat zu erhalten, fand ich, dass die in wenig Alkali gelöste Säure durch salpetrige Säure glatt zu *p*-Nitrobenzoësäure oxydirt wird.

Einwirkung von Diazokörpern auf Dinitrophenylessigester.

Wie V. Meyer und Alexander Meyer gefunden haben, reagirt der Dinitrophenylessigester leicht mit salzsaurem Diazobenzol und giebt ein Derivat, welchem entweder die Formel:



zukommt. Ich habe zunächst einige Homologe und Analoge desselben dargestellt und dann versucht, zwischen der einen oder andern dieser Formeln eine Entscheidung herbeizuführen. Bemerket sei, dass der Körper, wie seine Analogen, in wässrigen Alkalien völlig unlöslich ist, in alkoholischer Lösung giebt er aber mit Alkali ein tiefblaues lösliches Salz, dessen auffallendes Verhalten an anderer Stelle beschrieben ist.

Von den Homologen und Analogen wurden folgende dargestellt:

1. Dinitrophenylessigsäuremethylesterazotoluol.

Hellrothe Nadelchen vom Schmp. 168°, ebenfalls in kaltem Alkohol schwer löslich, leichter in kochendem.

0.188 g Substanz lieferten bei 7° und 732 mm Druck mit Kupferoxyd verbrannt 25.2 ccm feuchten Stickstoff.

Ber. für $C_{16}H_{14}O_6N_4$	Gefunden
N 15.64	15.65 pCt.

2. Dinitrophenylessigsäuremethylesterazoxylol.

Dunkelrothe, seidenglänzende Nadelchen vom Schmp. 159°.

0.2165 g lieferten mit Kupferoxyd verbrannt bei 6° und 746 mm Druck 27 ccm feuchten Stickstoff.

Ber. für $C_{17}H_{16}O_6N_4$	Gefunden
N 15.05	14.91 pCt.

3. Dinitrophenylessigsäuremethylesterazonaphtalin.

Dunkelbraune, säulenförmige Krystallaggregate vom Schmp. 94°.

0.1984 g davon gaben mit Kupferoxyd verbrannt bei 7° und 741 mm Druck 23.5 ccm feuchten Stickstoff.

Ber. für $C_{19}H_{14}O_6N_4$	Gefunden
N 14.21	14.01 pCt.

4. Dinitrophenylessigsäuremethylesterazobenzol-sulfosäure.

Das Natriumsalz stellt citronengelbe Krystallblättchen dar, die in Wasser leicht löslich, in Alkohol unlöslich sind.

0.2233 g des über Schwefelsäure getrockneten Salzes lieferten 0.0338 g Natriumsulfat.

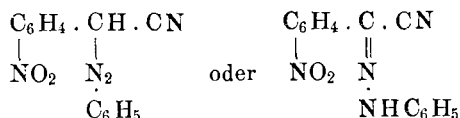
Ber. für $C_{15}H_{11}O_9N_4SNa$	Gefunden
Na 5.15	4.90 pCt.

Ferner lieferten 0.2015 g 7.00 pCt. Schwefel gegenüber 7.15 pCt. der berechneten Menge.

Endlich ergaben 0.158 g Substanz bei 8° und 748 mm Druck 14.7 ccm Stickstoff = 12.30 pCt.; berechnet 12.55 pCt.

Um die Frage nach der Structur des Azoderivates des Dinitrophenylessigesters zu beantworten, wurde eine Anzahl Versuche gemacht, von denen nur einer Erfolg hatte: die Verseifung mit Alkali in alkoholischer Lösung, welche Hr. Prof. V. Meyer gemeinschaftlich mit mir und Hrn. Dr. Demuth untersucht hat. Ueber das Ergebniss dieses Versuchs ist in einer besonderen Abhandlung berichtet. — Ehe dieser Versuch angestellt war, suchte ich die Frage, ob ein Hydrazon- oder ein Azokörper vorliege, durch Analogien zu beantworten. Das Factum, dass der Körper in wässrigen Alkalien unlöslich ist, wurde schon oben erwähnt. — War derselbe ein Hydrazon, so konnte man erwarten, ihn noch auf einem andern Wege zu erhalten, nämlich durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf Dinitrophenylglyoxylsäure. Da aber eine solche mit der erforderlichen Stellung der Nitrogruppen (1, 2, 4) voraussichtlich schwer zu erhalten war, so versuchte ich zunächst, ob nicht etwa die Frage an den mononitrirten Säuren zu entscheiden sei. Es zeigte sich aber, dass Diazobenzolchlorid auf die beiden Mononitrophenylessigsäuren nicht

einwirkt. — Ich ging daher zu der Untersuchung des Nitrils, anstatt des Aethers über. Man weiss durch Perkin, dass Diazobenzolchlorid mit *p*-Nitrobenzylcyanid reagirt. So entsteht ein Körper, der entweder:

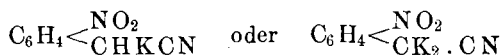


zu formuliren ist. Ein mit diesem identischer oder isomerer Körper konnte bei der Einwirkung von Phenylhydrazin und *p*-Nitrobenzoylcyanid erwartet werden. Erwiesen sich beide als identisch, so war damit auch für die hier in Rede stehende Verbindung die Hydratzonnatur wahrscheinlich gemacht. — Dies führte mich zu einer Untersuchung über die

Nitrobenzylcyanide.

Perkin¹⁾ und Czumpelik, sowie Bamberger²⁾, neuerdings auch V. v. Richter, hatten die intensiv rothviolette, resp. karmoisinrothe Färbung beobachtet, welche *o*- und *p*-Nitrobenzylcyanid mit alkoholischem Kali geben. Perkin hatte gesucht durch Darstellung einer gemischten Azoverbindung aus *p*-Nitrobenzylcyanid sich einige Aufklärung zu verschaffen, und v. Richter, von dessen Arbeit ich bei der Anstellung meiner Versuche noch keine Kenntniss hatte, hat dieselbe als auf Salzbildung beruhend erkannt.

Ich vermuthete, dass hier die Alkalisalze der Cyanide entstanden seien, und zwar konnte sich entweder



gebildet haben.

Um mir darüber Aufklärung zu verschaffen, stellte ich die Silbersalze dar.

Die Cyanide wurden in Alkohol gelöst, je 1 Molekül Kalihydrat und dann je 1 Molekül Silbernitrat hinzugefügt. Nach kurzer Zeit verschwand beim Umschütteln sowohl die violette Farbe der *o*-Verbindung, als die carmoisinrothe Farbe des *p*-Derivates und in beiden Fällen schied sich ein tiefbraunschwarzer Niederschlag aus. Nach 4—5 stündigem Stehen wurden die Niederschläge abgehoben, gut ausgewaschen und getrocknet.

Die Analysen ergaben indess keine genauen Resultate, vermuthlich weil diese Silbersalze nicht ganz rein zu erhalten waren.

Es hinterliessen beim Glühen

I. 0.251 g Substanz 0.1074 g Silber = 42.78 pCt.

¹⁾ Diese Berichte XVI, 341.

²⁾ Diese Berichte XIX, 2635.

II. 0.217 g Substanz mit Salzsäure abgeraucht ergaben 39.19 pCt. Silber aus 0.1131 g Chlorsilber.

III. 0.1125 g Substanz ergaben ebenfalls mit Salzsäure abgeraucht 0.0575 g Chlorsilber oder 38.41 pCt. Silber.

Berechnet für $C_6H_4 \begin{smallmatrix} NO_2 \\ \diagdown \\ CH \end{smallmatrix} Ag \cdot CN$ zu 40.15 pCt. Silber.

Beim *p*-Silbersalz gaben 0.243 g Substanz 0.124 g Chlorsilber oder 38.81 pCt. Silber.

Auf analoge Weise wurden die Blei- und Kupfersalze dargestellt. Während die Silbersalze dunkelbraune Pulver darstellen, ist das *o*-Bleisalz gelbbraun, das *p*-Bleisalz braun, das *o*-Kupfersalz grün, das *p*-Kupfersalz dunkelgrün gefärbt.

Auch hier führten die Analysen zu keinen genauen Resultaten, nur soviel ging aus ihnen hervor, dass nur ein Wasserstoffatom der Methylengruppe im Nitrobenzylcyanid durch Metalle sich ersetzen lässt, und stimmen diese Beobachtungen mit den von V. v. Richter gemachten überein.

Dem oben erwähnten Perkin'schen Azokörper kann nun entweder die Constitution eines gemischten Azokörpers oder die eines Hydrazons zukommen.

Um dies zu entscheiden, wurde eine Synthese des Körpers aus *p*-Nitrobenzoylcyanid und Phenylhydrazin versucht.

Reines im Vacuum destillirtes *p*-Nitrobenzoylchlorid wurde mit derselben Menge Cyansilber in einem dickwandigen Fractionskolben mit weitem Abflussrohr im Vacuum destillirt. Es ging ein gelbes Oel über, das schon im Uebergangsröhr erstarrte. Aus diesem wurde es vorsichtig herausgeschmolzen und nochmals über Cyansilber destillirt. So dargestellt bildet *p*-Nitrobenzoylcyanid eine krystallinische wachs-gelbe Masse, die bei 95° schmilzt.

0.2185 g Substanz lieferten mit Kupferoxyd verbrannt bei 19° und 749 mm Druck 30.5 ccm feuchten Stickstoff.

Ber. für $C_6H_4 \begin{smallmatrix} NO_2 \\ \diagdown \\ COCN \end{smallmatrix}$	Gefunden
N 15.90	15.81 pCt.

1 Molekül dieses Cyanids wurde mit 2 Molekülen Phenylhydrazin versetzt. Es trat Erwärmung ein neben starker, reichlicher Blausäureentwicklung. Die ganze Masse wurde gelinde auf dem Wasserbade 1/2 Stunde erwärmt, bis der Blausäuregeruch verschwunden war, die Krystalle durch Abpressen vom überschüssigen Phenylhydrazin befreit und aus heissem Alkohol, in dem sie leicht löslich waren, umkrystallisirt. Ich erhielt so gelbrothe, feine, glänzende Nadelchen, die bei 198° schmolzen.

Mit alkoholischer Kalilauge versetzt, färbt sich die alkoholische Lösung dunkelroth violett, eine Färbung, die auf Zusatz von Säuren

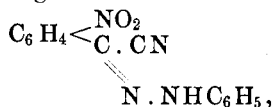
wieder verschwindet, wobei der unveränderte Körper anscheinend wieder ausfällt. Auch beim Stehen an der Luft verschwindet die Färbung mit alkoholischem Kali wieder. Beim ganz gelinden Erwärmen mit einem Tropfen concentrirter Schwefelsäure giebt diese Verbindung eine prachtvolle blaue Färbung.

Analyse:

0.152 g Substanz gaben mit Kupferoxyd verbrannt 22.2 ccn feuchten Stickstoff bei 18° und 752 mm Druck = 16.68 pCt.

0.205 g derselben Substanz lieferten mit Kupferoxyd verbrannt 0.4546 g Kohlensäure oder 60.48 pCt. Kohlenstoff, 0.0835 g Wasser oder 4.52 pCt. Wasserstoff.

Wäre die Verbindung



so müsste sie enthalten

N = 21.04 pCt., C = 63.16 pCt., H = 3.76 pCt.

Die gefundenen Zahlen stimmen aber auf die Verbindung *p*-Nitrobenzoylphenylhydrazin, $\text{C}_6\text{H}_4 < \begin{array}{l} \text{NO}_2 \\ \text{CO NH} \cdot \text{NHC}_6\text{H}_5 \end{array}$.

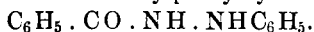
	Gefunden	Berechnet
N	16.34	16.68 pCt.
C	60.70	60.48 »
H	4.28	4.52 »

Ganz den gleichen Körper erhielt ich aus *p*-Nitrobenzoylchlorid und Phenylhydrazin.

1 Molekül Chlorid wurde in der 10fachen Menge Aether gelöst und unter Abkühlung dazu 3 Moleküle Phenylhydrazin gefügt. Die ausgeschiedenen Krystalle wurden gut abgesogen, mit Wasser ausgewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt. Die so erhaltene Verbindung erwies sich in Bezug auf Farbe, Aussehen, Schmelzpunkt, Färbung mit alkoholischem Kali u. s. w. mit der vorher erwähnten als vollkommen identisch.

Versetzt man das *p*-Nitrobenzoylcyanid mit einer wässrigen Lösung von Natriumacetat, so entsteht eine rothe Färbung, aber eine Entwicklung von Blausäure findet nicht statt.

Diese eigenthümliche Wirkung des Phenylhydrazins trat in gleicher Weise beim Zusammenbringen mit Benzoylcyanid auf. Unter Erwärmen fand eine starke Blausäureentwicklung statt und die erhaltenen schwach gelb gefärbten Krystalle schmolzen bei 169°, zeigten also den Schmelzpunkt des Benzoylphenylhydrazins,



Sie erwiesen sich als identisch mit den aus Benzoylchlorid und Phenylhydrazin erhaltenen.

Diese Beobachtung stimmt völlig überein mit derjenigen von Pechmann's (diese Berichte XXI, 2999), von welcher ich bei Anstellung meiner (schon vor längerer Zeit vorgenommenen) Versuche keine Kenntniss hatte.

Der Perkin'sche Azokörper ist also auf dem von mir eingeschlagenen Wege nicht synthetisch zu erhalten.

Göttingen, im December 1888. Universitätslaboratorium.

67. P. Jacobson: Ueber Dehydrothiotoluidin.

(Eingegangen am 4. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Seit etwa zwei Jahren kommt unter der Bezeichnung »Primulin« ein gelber Farbstoff in den Handel, welcher besonderen Werth durch die Fähigkeit ungebeizte Baumwolle anzufärben erlangt. Ueber denselben liegt eine Mittheilung seitens seines Entdeckers A. G. Green¹⁾ vor, in welcher seine Eigenschaften und seine Verwendung beschrieben werden; die Herstellungsweise ist nicht mitgetheilt; bezüglich der Natur des neuen Farbstoffs ist nur angeführt, dass er das Salz einer Amidosulfosäure ist.

Auf Veranlassung der Firma John Dawson, Kirkheaton color works (Kirkheaton near Huddersfield), welcher ich für Beschaffung grösserer Mengen dieses Farbstoffes zu bestem Dank verpflichtet bin, habe ich einige Versuche unternommen um festzustellen, in welche Verbindungsgruppe das Primulin gehört. Das Studium der Einwirkung von Jodwasserstoffsäure und Phosphor lieferte hierüber Aufschluss; in dieser Reaction entsteht eine schön krystallisirende, bei 191° schmelzende Base von der Zusammensetzung $C_{14}H_{12}N_2S$, welche besonders charakterisirt ist durch die prachtvoll blaue Fluorescenz ihrer alkoholischen Lösung und durch die Eigenschaft, aus ihrer Lösung in warmer mässig concentrirter Salzsäure durch Wasser in Gestalt eines gelblich weissen flockigen Niederschlags ausgefällt zu werden.

Hr. Dr. R. Hirsch, Director der genannten Fabrik, machte mich darauf aufmerksam, dass diese Base vielleicht identisch sein möchte mit einem gegen Salzsäure das gleiche Verhalten zeigenden Schwefelderivat des Paratoluidins, welches in dem der Firma Dahl & Co. vor etwa zwei Jahren ertheilten und inzwischen bereits erloschenen

¹⁾ Green, Journ. Soc. Chem. Ind. 1888, VII, 179. Chem. Ztg. Repert. 1888, S. 145.