

0.5 g Oxim wurden deshalb mit 4 g Benzol 3 Stunden auf 180° erhitzt. Nach dem Verdunsten des Benzols hinterblieben sternförmig gruppirte Krystalle, welche nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol unter Zuhilfenahme von Thierkohle bei 141° schmolzen und stickstofffrei waren; es war also auf diese Weise das ursprüngliche Keton wieder regenerirt worden.

Dasselbe Resultat wurde beim Erhitzen auf 150° erhalten. Leitete man trockenes Salzsäuregas in eine Lösung des Oxims in trockenem Aether bis zur Sättigung, so hinterblieb beim Verdunsten des Aethers an der Luft das Oxim vom Schmelzpunkt 181—182°. Eine Umlagerung hatte also auch hier nicht stattgefunden.

In dem untersuchten Dibrombenzophenonoxim war sonach die Anwesenheit von Isomeren nicht nachzuweisen. Es war nun vor Allem wünschenswerth gewesen, die Constitution des angewandten Dibrombenzophenons ganz sicher festzustellen. Hr. Ed. Hoffmann, welcher sich mit Spaltungsversuchen desselben beschäftigte, konnte nach dem Beckmann'schen Verfahren daraus *m*-Brombenzoesäure und *m*-Bromanilin abscheiden, sodass die Anwesenheit zweier Metastellungen und somit die Symmetrie des Ketons erwiesen ist. Der Umstand, dass das dibromirte Keton nur ein Oxim liefert, während das (in *p*-Stellung) monobromirte Keton deren zwei giebt, spricht dafür, dass die Unsymmetrie die Ursache der Isomerieerscheinungen ist, wie das von Hantzsch seither in zahlreichen Fällen erwiesen worden. Um in dieser Hinsicht noch grössere Sicherheit zu gewinnen, wird im hiesigen Laboratorium das Metamonobrombenzophenon auf die Fähigkeit der Bildung isomerer Oxime untersucht; auch hier wurden zwei sehr charakteristische Isomere erhalten.

Heidelberg. Universitätslaboratorium.

598. Albert Krause: Ueber die isomeren Formen des Hydrazons der Orthonitrophenylglyoxylsäure.

(Eingegangen am 1. December; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinne r.)

Vor einiger Zeit berichtete Hr. Fehrlin¹⁾ über eine Isomerieerscheinung beim Hydrazon der Orthonitrophenylglyoxylsäure. Er zeigte, dass dieser Körper beim Behandeln mit alkoholischem Kali in der Kälte in eine isomere Säure verwandelt wird, über deren Natur bisher noch nichts Bestimmtes ermittelt ist. Er zeigte ferner, dass das entsprechende Methylphenylhydrazon eine analoge Isomerisirung

¹⁾ Diese Berichte XXIII, 1574.

nicht giebt. Ich habe diese Arbeit, nachdem Hr. Fehrlin das hiesige Laboratorium verlassen hat, fortgesetzt und eine nähere Untersuchung der beiden Isomeren sowie des Reductionsproductes derselben vorgenommen.

Hier möchte ich bemerken, dass es bei der Darstellung des Chlorids der Orthonitrobenzoesäure (des Ausgangsmaterials zur Gewinnung der Orthonitrophenylglyoxylsäure) vortheilhaft ist, die Mischung der Säure mit Phosphorpentachlorid eine Stunde auf 110° zu erhitzen, da es öfters vorkam, dass die Einwirkung bei gewöhnlicher Temperatur eine unvollständige war.

Verhalten des Hydrazons gegen Alkalien.

Wird das Hydrazon in einer wässerigen Lösung von Kali gelöst und sofort mit verdünnten Säuren gefällt, so erhält man das Hydrazon unverändert zurück, lässt man die Lösung aber stehen, so fällt schon nach ein Paar Minuten das schwer lösliche Kaliumsalz des Isomeren aus. Zur völligen Umwandlung bedarf es aber, wenn man in der Kälte operirt, noch einiger Stunden. Dann zersetzt man das Salz mit verdünnter Salzsäure. Man erhält das Isomere als ein gelbes Pulver, das schon nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol den Schmelzpunkt von $188-189^{\circ}$ zeigt. Soda bewirkt selbst nach mehrtägigem Stehen keine Veränderung des Hydrazons. Die Beobachtung Fehrlin's, dass die Umwandlung nur durch alkoholisches Alkali bewirkt werde, ist also dahin zu ergänzen, dass auch wässrige ätzende, nicht aber kohlen saure Alkalien die Umwandlung, und zwar schon in der Kälte bewirken.

Obwohl Fehrlin bereits genügende Analysen des Hydrazons und seines Isomeren ausgeführt hat, so wurden doch, um über die Zusammensetzung keinen Zweifel zu lassen, noch weitere Analysen ausgeführt, welche ergaben:

A. Hydrazon.

- I. 0.2262 g Substanz gaben 0.0885 g Wasser und 0.4927 g Kohlensäure.
- II. 0.2012 g Substanz gaben 26.6 ccm feuchten Stickstoff bei 18° und 755 mm Druck.
- III. 0.1821 g Substanz gaben 24.2 ccm feuchten Stickstoff bei 23° und 759 mm Druck.

B. Isomeres.

- I. 0.2298 g Substanz gaben 0.0852 g Wasser und 0.4957 g Kohlensäure
- II. 0.1953 g Substanz gaben 25.3 ccm feuchten Stickstoff bei 17° und 756 mm Druck.

Ber. für $C_{14}H_{11}N_3O_4$	Gefunden					
		A.			B.	
	I.	II.	III.	I.	II.	
C	58.95	59.40	—	—	58.83	— pCt.
H	3.86	4.39	—	—	4.12	— »
N	14.73	—	15.16	14.95	—	14.95 »

Um nähere Aufschlüsse über die Ursachen der Isomerie beider Säuren zu gewinnen, wurde zunächst versucht, ob dieselben nur physikalisch isomer oder wirklich chemisch verschieden seien. Dies liess sich entscheiden, wenn man sie in Derivate überführte und aus diesen wieder abschied. Bei nur physikalischer Verschiedenheit mussten identische Derivate erhalten werden, bei chemischer aber verschiedene, aus welchen sich eventuell die ursprünglichen Säuren regeneriren liessen. Als einzig geeignete Objecte erschienen Salze, da Derivate wie Ester u. s. w. ohne Umwandlung des Isomeren sich nicht erhalten liessen, was nicht überraschen kann, da ja schon Alkali die eine Säure in die andere überführt. Beide Säuren wurden in Soda gelöst und die Lösungen mit Bleizucker versetzt. Die Bleisalze fielen in Form eines bräunlich-gelben mit Bleicarbonat gemischten Niederschlages aus. Derselbe wurde abfiltrirt, ausgewaschen und dann mit Schwefelsäure zersetzt; das entstehende Product, ein Gemisch von schwefelsaurem Blei und Hydrazon, wurde abfiltrirt und nach dem Auswaschen mit Alkohol ausgekocht. Die alkoholische Lösung wurde mit Wasser gefällt. Aus jedem der Bleisalze erhielt man das ursprünglich angewandte Hydrazon zurück. So nach bilden die Säuren selbstständige, von einander verschiedene Salze und müssen daher als chemisch verschieden aufgefasst werden.

Reduction der beiden Isomeren.

Löst man 1 g des Hydrazons in 10 ccm heissen Alkohols, fügt 6 ccm einer Lösung von Zinnchlorür (40 g Zinnsalz in 100 ccm concentrirter Salzsäure) hinzu und kocht am Steigrohr, so scheidet sich nach einiger Zeit ein gelber Körper aus; in einer halben Stunde ist die Reaction beendet. Nach dem Erkalten der Lösung wird der Körper abfiltrirt und durch Umkrystallisation aus Alkohol oder besser aus Eisessig gereinigt. Er krystallisirt in intensiv gelben Nadeln vom Schmelzpunkte 209—210°, die in Alkalien und Säuren unlöslich, dagegen in concentrirter heisser Kalilauge ein wenig löslich sind.

Die Reduction des Isomeren geschieht in ähnlicher Weise, nur muss man, da dasselbe schwer löslich ist, mehr Alkohol anwenden (1 g erfordern 25—30 ccm) und etwas länger kochen.

Das Reductionsproduct wird mit Wasser ausgefällt. Die Reduction wird erschwert, da einerseits die Reaction theilweise weitergeht und Anilin abgespalten wird, andererseits das Isomere nur theilweise Einwirkung zuliess. Das durch Umkrystallisation aus Alkohol oder Eisessig gereinigte Reductionsproduct wird in gelben Nadeln gewonnen, die denselben Schmelzpunkt und dieselben Eigenschaften zeigen wie das Product, welches aus dem niedriger schmelzenden Hydrazon erhalten wurde.

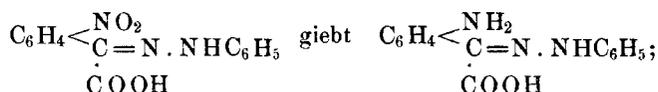
Die Analyse lieferte folgende Werthe:

- I. 0.2104 g Substanz gaben 0.0926 g Wasser und 0.5480 g Kohlensäure.
- II. 0.2097 g Substanz gaben 0.0943 g Wasser und 0.5430 g Kohlensäure.
- III. 0.1536 g Substanz gaben 24.4 ccm feuchten Stickstoff bei 23° und 744 mm Druck.
- IV. 0.1631 g Substanz gaben 26.1 ccm feuchten Stickstoff bei 23° und 751 mm Druck.
- V. 0.1745 g Substanz gaben 27.1 ccm feuchten Stickstoff bei 22° und 756 mm Druck.
- VI. 0.1632 g Substanz gaben 25.5 ccm feuchten Stickstoff bei 23° und 755 mm Druck.

Ber. für C ₁₄ H ₁₁ N ₃ O	Gefunden						
	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	
C	70.88	71.03	70.62	—	—	—	pCt.
H	4.64	4.89	4.99	—	—	—	»
N	17.72	—	—	17.52	17.82	17.50	17.49 »

Diese Zahlen wurden erst erhalten, als die Substanz mit Kupferoxyd innig gemischt, im Sauerstoffstrome langsam verbrannt und schliesslich noch sehr lange geglüht wurde. Sonst erhielt man stets etwas zu wenig Kohlenstoff.

Die Eigenschaften sowie die Zusammensetzung des schön gelben Körpers zeigen, dass derselbe das Hydrazon des Isatins ist:



dies verliert Wasser, um in das Isatinderivat überzugehen, gerade wie die *o*-Nitrophenylglyoxylsäure selbst bei der Reduction Isatin liefert.

Das Reductionsproduct zeigt dieselben Eigenschaften wie das von Emil Fischer ¹⁾ aus Isatin dargestellte Hydrazon. Um die Beiden vergleichen zu können, stellte ich das Hydrazon aus Isatin dar.

Die beiden Körper zeigen an demselben Thermometer geschmolzen denselben Schmelzpunkt von 209—210°, ferner haben sie dieselbe Krystallform und lösen sich beide in concentrirter Schwefelsäure mit rother Farbe, die beim Erhitzen verschwindet.

Die Reduction geht auch zum Theil weiter, indem Anilin abgespalten wird, unter Bildung von Wasser-löslichen Producten. Das Anilin lässt sich leicht in der Mutterlauge nachweisen, indem man dieselbe alkalisch macht und dann der Dampfdestillation unterwirft. Das Destillat nimmt durch Chlorkalk eine violette Farbe an und bildet mit Brom Tribromanilin, das nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 117—119° schmolz. Wendet man bei der Reduction einen Ueberschuss von Zinnchlorür an, so erhält man keine Spuren des gelben

¹⁾ Diese Berichte XVII, 577.

Körpers, sondern nur wasserlösliche Producte, indem Anilin abgespalten wird.

Aethyl ester.

Das Hydrazon wurde in absolutem Alkohol gelöst, mit 2 Atomen Natrium — gelöst in absolutem Alkohol — und 2 Molekülen Jodäthyl versetzt und im Rohr 3 Stunden auf 130—140° erhitzt. Beim Versetzen der Lösung mit Wasser erhält man einen anfangs harzigen Niederschlag, der sich durch Umkrystallisation aus Alkohol reinigen lässt. Er krystallisirt in hübschen gelben Prismen, die bei 126—128° schmelzen. Die Analyse gab folgende Zahlen:

- I. 0.2091 g Substanz gaben 0.1026 g Wasser und 0.4736 g Kohlensäure.
 II. 0.1548 g Substanz gaben 19 cem feuchten Stickstoff bei 25° und 754 mm Druck.

Ber. für C ₁₆ H ₁₅ N ₄ O ₃		Gefunden		
		I.	II.	pCt.
C	61.34	67.77	—	,
H	4.73	5.45	—	,
N	13.42	—	13.58	,

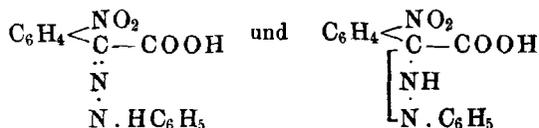
Dies zeigt, dass ein Monoäthyläther gebildet wurde. Versuche, in diesen Ester noch ein zweites Alkoholradical einzuführen, blieben erfolglos.

Das Hydrazon durch Säuren unter Abspaltung von Phenylhydrazin zu zerlegen, gelang nicht. Es wurden nur Ammoniak, Anilin und harzige Producte erhalten.

Hydrazon der Metanitrophenylglyoxylsäure.

Das Hydrazon wurde schon von Fehrlin dargestellt und auf sein Verhalten gegen Alkali geprüft. Es zeigte sich, dass dies Hydrazon sich auch veränderte, jedoch nicht unter Bildung eines Isomeren, sondern von Zersetzungsproducten. Das Hydrazon wurde in Alkohol suspendirt. Beim Zufügen von Aetzkali löste es sich sofort; gleich darauf schied sich ein schwerlösliches Kalisalz aus. Dies Salz blieb 24 Stunden stehen, wurde abfiltrirt und dann mit Salzsäure zerrieben. Dabei fand lebhafte Gasentwicklung statt (wahrscheinlich Kohlensäure) unter Bildung eines grünen Körpers. Derselbe erwies sich als indifferent und unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln und schmolz nach dem Auskochen mit Alkohol bei 284—285°. Eine Reinigung liessen die Eigenschaften desselben nicht zu. —

Nach den Ergebnissen meiner Versuche kann die Vermuthung, welche nach den Resultaten der Fehrlin'schen Arbeiten nahe zu liegen schien, dass nämlich die beiden Isomeren die Formeln besitzen:



nicht wohl aufrecht erhalten werden. Denn, während der erst formulirte Körper, wie es in der That der Fall ist, bei der Reduction das Hydrazon des Isatins geben muss, sollte der zweite ein anderes Reductionsproduct geben. Es erscheint nicht unmöglich, dass die Isomerie eine stereo-chemische ist, ähnlich den Isomerien, welche die Oxime zeigen. Freilich ist bei Hydrazonen bisher eine solche Art der Isomerie niemals beobachtet worden, aber es ist von vornherein nicht unwahrscheinlich, dass die stereo-chemische Hypothese, welche Auwers und V. Meyer über das Hydroxylamin aufgestellt haben, auch auf das Phenylhydrazin Anwendung finden kann. Ebenso lässt sich die Theorie der isomeren Oxime von Hantzsch und Werner ohne Schwierigkeit auf die Hydrazone ausdehnen. Es hiesse indessen viel zu weit gehen, wollte man aus dem vereinzeltten Falle der Isomerie eines Hydrazons, welchen Fehrlin und ich studirt haben, schon jetzt allgemeinere Schlüsse ziehen, welche erst Berechtigung finden würden, wenn ähnliche Erscheinungen auch bei anderen Hydrazonen beobachtet werden sollten.

Heidelberg. Universitätslaboratorim.

599. K. Auwers und John A. Gardner: Zur Kenntniss der Tetramethylbernsteinsäure.

(Eingegangen am 1. December; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Um die früher¹⁾ im hiesigen Laboratorium untersuchte Tetramethylbernsteinsäure näher zu charakterisiren, wurde das Verhalten derselben gegen eine Reihe von Reagentien, in erster Linie Ammoniak, Anilin, Phenylhydrazin und Phosphorpentachlorid, geprüft. Bei diesen Versuchen trat von Neuem die Neigung der Säure zur Anhydridbildung in ausgesprochener Weise zu Tage, denn mehrfach entstand dieser Körper an Stelle der erwarteten Substanzen, und ebenso wurden bei der Einwirkung der genannten Agentien ausschliesslich dem Anhydrid entsprechende Verbindungen wie Imid, Anil u. s. w. gebildet.

Tetramethylbernsteinsäure und Ammoniak.

Löst man Tetramethylbernsteinsäure in überschüssigem, wässrigem Ammoniak und verdampft die Lösung auf dem Wasserbade zur Trockniss, so hinterbleiben glänzende, weisse Krystalle eines Ammoniumsalzes, dessen Zusammensetzung nicht näher untersucht wurde.

¹⁾ Diese Berichte XXII, 2011; XXIII, 293.