

61. Julius Tafel: Eine Farbenreaction der Säureanilide.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 10. Februar.)

Bei Gelegenheit meiner Untersuchungen über die Constitution des Strychnins habe ich beobachtet, dass die bekannte, zur Nachweisung des Alkaloïds benutzte Farbenreaction, welche die Lösung desselben in concentrirter Schwefelsäure mit gewissen Oxydationsmitteln liefert, auch einfachen Aniliden zukommt.

Von den Färbungen, welche C. Bülow¹⁾ an den Phenylhydraziden der Säuren und R. Neufville und H. Pechmann²⁾ an den Phenylhydrazonen und Phenylsazonen beobachtet haben, unterscheidet sich die in Rede stehende Reaction dadurch, dass sie wohl durch Kaliumbichromat und Bleisuperoxyd aber nicht durch Eisenchlorid hervorgerufen wird. Die Färbungen der Anilide sind ferner weniger intensiv und vergänglicher, als die der Hydrazide und Hydrazone.

Es war für mich werthvoll, zu erfahren, wie weit jene Reaction für die Anilide allgemeine Gültigkeit habe und ich halte es mit Rücksicht auf die Bedeutung dieser Körperklasse für angezeigt, kurz über die Resultate meiner diesbezüglichen Untersuchung zu berichten.

Die Reaction wird am besten in der Weise ausgeführt, dass man einige Milligramme der Substanz in Vitriolöl löst und etwas gepulvertes Kaliumbichromat zusetzt. In diesem Falle geben Anilid und Phenylhydrazid derselben Säure die gleiche Farbenreaction.

Es hat sich gezeigt, dass die Reaction allen einfachen Aniliden sowie den Phenylcarbamiden zukommt, dagegen bleibt sie aus bei den Einwirkungsproducten von Essigsäureanhydrid und Benzoylchlorid auf Aethyl- und Methylanilin. Dies ist auffallend, denn die entsprechenden Derivate des Tetrahydrochinolins sowohl, als auch der unsymmetrische Aethylphenylharnstoff liefern die Färbungen.

Das Acetyl-*p*-Toluidin zeigt im Gegensatz zum Acetyl-*o*-Toluidin die Reaction nicht. Es scheint also die Farbstoffbildung auf einem Eingriff in die *p*-Stellung des Anilinkerns zu beruhen³⁾.

Die Acetyl- und Benzoylderivate des α - und β -Naphtylamins färben sich in Vitriolöl-Lösung mit Kaliumbichromat schmutzig braun.

Ausser den schon erwähnten Aniliden habe ich folgende Substanzen geprüft und die beigesetzten Färbungen beobachtet.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 236, 195.

²⁾ Diese Berichte XXIII, 3384.

³⁾ Auch die Bülow'sche Reaction versagt bei den Derivaten des *p*-Tolylhydrazins.

Acetanilid rothviolet. — Propionanilid blutroth. — Oxanilsäure-ester fuchsinroth. — Oxanilid violett. — Oxalacetanilid fuchsinroth. — Benzanilid violett. — Symmetrischer Diphenylharnstoff blauviolett. — Symmetrischer Aethylphenylharnstoff rosenroth. — Unsymmetrischer Aethylphenylharnstoff kirschroth. — Acetylhydrazobenzol blutroth. — Acetyl-*o*-Toluidin kirschroth. — Dibenzoyl-*m*-Phenylendiamin blutroth. — Benzoyltetrahydrochinolin blutroth. — Acetyltetrahydrochinolin rosenroth.

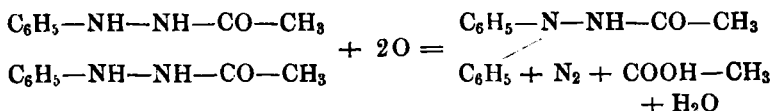
Einen Theil der untersuchten Substanzen verdanke ich der Freundlichkeit der HHrn. Prof. E. Fischer und Prof. W. Wislicenus. Bei der Darstellung der übrigen hat mich Hr. Vogel unterstützt, wofür ich ihm bestens danke.

62. Julius Tafel: Zur Kenntniss der Säurehydrazide.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 10. Februar.)

Die Säurederivate der primären Hydrazine, welche nur ein Säureradical enthalten, werden leicht oxydirt und reduciren alkalische Kupferlösung schon bei gelindem Erwärmen¹⁾. Ich habe beobachtet, dass auch eine Kupferacetatlösung beim Kochen mit Acetylphenylhydrazin unter Stickstoffentwicklung Kupferoxydul abscheidet. Dabei entsteht in reichlicher Menge ein krystallisirender Körper $C_{14}H_{14}N_2O$, welcher durch seine Farbenreactionen meine Aufmerksamkeit auf sich zog. Die Untersuchung des Productes ergab das überraschende Resultat, dass in ihm das Acetyldiphenylhydrazin vorliegt. Es wird also bei der Oxydation ein Molekül Acetylphenylhydrazin unter der Stickstoffentwicklung zerstört, es bildet sich Essigsäure und der Benzolkern tritt an das nicht acetylierte Stickstoffatom eines zweiten Moleküls Acetylphenylhydrazin:



Auf dieselbe Weise habe ich aus dem Monobenzoylphenylhydrazin das von Emil Fischer beschriebene Benzoyldiphenylhydrazin²⁾

¹⁾ Emil Fischer, Ann. Chem. Pharm. 190, 130.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 190, 171.