

sein Krystallwasser. In dem bei 110° getrockneten Salz wurden 49.40 pCt. Brom gefunden, während die Formel $C_{20}H_{24}Br_2N_2O_2, 2HBr$ 49.53 pCt. verlangt.

Es gelang uns nicht, aus dem Chinindibromid das Dehydrochinin zu erhalten, da die Base beim Kochen mit alkoholischem Kali verschmierte. Das dem Chinindibromid analog constituirte Hydrochlor- und Hydrobromchinin, $C_{20}H_{25}ClN_2O_2$ und $C_{20}H_{25}BrN_2O_2$, ist schon früher von uns beschrieben worden.

Herr Karl Bernhart hat uns bei Ausführung vorstehender Versuche mit grosser Ausdauer und Gewandtheit unterstützt, wofür wir demselben besten Dank sagen.

227. Friedrich Bölsing und Julius Tafel: Zur Kenntniss der Säurehydrazide II.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 29. April.)

Vor kurzer Zeit hat der Eine von uns über eine eigenthümliche Umwandlung der Acetyl- und Benzoylderivate des Phenylhydrazins berichtet, welche diese bei der Einwirkung von Kupferacetat erleiden und durch welche dieselben in Derivate des Diphenylhydrazins verwandelt werden¹⁾. Wir haben nun die Reaction sowohl auf eine Reihe anderer Säuren als auf einige weitere Hydrazine auszudehnen versucht, um die Grenzen ihrer Gültigkeit annähernd zu bestimmen. Wir fanden den gleichen Verlauf der Reaction bei den Phenylhydraziden der Isobuttersäure, Phenylelessigsäure, Zimmtsäure und endlich der Oxalestersäure, ebenso bei den Acetylderivaten des Paratolylhydrazins und Parabromphenylhydrazins. Dagegen verläuft die Einwirkung von Kupferacetat anders beim Acetyl- α -Naphthylhydrazin.

¹⁾ Diese Berichte XXV, 413. Unsere jetzt vorliegenden, in der ersten Mittheilung angekündigten Untersuchungen wurden im Wintersemester ausgeführt. Ihre Veröffentlichung ist durch Erkrankung des einen von uns verzögert worden. Inzwischen haben Gattermann, Johnson und Hölzle (diese Berichte XXV, 1075) über Versuche berichtet, nach welchen die Anwendung von ammoniakalischer Kupferlösung zu analogen Resultaten führt, wie die des Acetats.

Wir haben ferner auch ein fettes Hydrazin in die Untersuchung mit eingezogen und allem Anschein nach geht auch beim Benzoylmethylhydrazin die Reaction wie bei den Phenylhydrazinderivaten vor sich, doch ist bisher das Reactionsproduct nicht krystallisirt, so dass wir Sicheres hierüber zur Zeit noch nicht aussagen können.

Derivate des Diphenylhydrazins.

Isobutyryl-Diphenylhydrazin.

Isobutyryl-Phenylhydrazin. — Wir haben diesen Körper durch Erhitzen der berechneten Mengen Phenylhydrazin und Isobuttersäure auf 150° dargestellt und mehrmals aus Wasser umkrystallisirt.

	Gefunden	Ber. für C ₁₀ H ₁₄ N ₂ O
C	67.46	67.42 pCt.
H	8.05	7.87 »
N	15.89	15.73 »

Der Körper ist in siedendem Wasser ziemlich schwer löslich und krystallisirt beim Erkalten in farblosen Blättchen, welche bei 140° (unkorr.) schmelzen. In heissem Alkohol, Benzol, Chloroform und in Essigsäure ist das Hydrazid leicht löslich. Mit concentrirter Schwefelsäure und Kaliumbichromat oder Eisenchlorid zeigt es eine rothbraune Färbung¹⁾. Die Fehling'sche Lösung wird schon bei gelindem Erwärmen kräftig reducirt.

Die Oxydation des Körpers haben wir in alkoholischer Lösung in der für das Acetylphenylhydrazin beschriebenen Weise (l. c.) ausgeführt. Das Reactionsproduct wird als graue, krystallinische Masse in einer Ausbente erhalten, welche 60 bis 70 pCt. der theoretisch berechneten Menge entspricht. Zur Reinigung wird das Product aus Alkohol umkrystallisirt.

	Ber. für C ₁₆ H ₁₈ N ₂ O	Gefunden	
C	75.59	75.67	75.69 pCt.
H	7.09	7.16	7.31 »
N	11.02	11.12	— »

Das Isobutyryl-Diphenylhydrazin schmilzt bei 171—172° (unkorr.) und destillirt bei höherer Temperatur fast unzersetzt. Es zeigt im Allgemeinen die Eigenschaften des Acetylderivates, krystallisirt aus Alkohol in feinen, farblosen Nadeln, liefert mit concentrirter Schwefelsäure und mit Salpetersäure die beim Acetylderivat beschriebenen Farbenreactionen und ist, wie dieses, auch gegen kochende Fehling'sche Lösung beständig.

¹⁾ Vergl. Bülow, Ann. Chem. Pharm. 236, 195.

Phenylacetyl-Diphenylhydrazin.

Die Oxydation des Phenyllessigsäure-Phenylhydrazids verläuft genau wie beim Isobuttersäurederivat und das Product hat analoge Eigenschaften. Es wurde für die Analyse aus Alkohol umkrystallisirt und in farblosen Nadeln erhalten, welche bei 188° (uncorr.) schmelzen.

Ber. für $C_{20}H_{18}N_2O$	Gefunden
C 79.47	79.59 pCt.
H 5.96	6.31 »
N 9.27	9.30 »

Cinnamyl-Diphenylhydrazin.

Das Product schmilzt bei 205°, es ist in Alkohol sehr leicht löslich und wird aus einem Gemisch von Alkohol und Aether in schwach gelben Nadelchen erhalten.

Ber. für $C_{21}H_{18}N_2O$	Gefunden
C 80.25	80.43 pCt.
H 5.73	5.89 »
N 8.92	8.89 »

Oxalestersäure-Diphenylhydrazid,



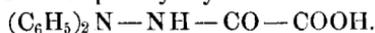
Das dem Oxanilid entsprechende Oxalylphenylhydrazin wird beim Kochen mit einer alkoholischen Lösung von Kupferacetat nur sehr schwierig angegriffen, wohl infolge seiner Schwerlöslichkeit in heissem Alkohol; dagegen geht die Einwirkung sehr glatt vor sich beim Hydrazid der Oxalestersäure.¹⁾

Das Oxydationsproduct wurde aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, es ist in Wasser, Aether und Ligroin sehr schwer, in Alkohol, Benzol, Chloroform und Eisessig leicht löslich und krystallisirt aus den concentrirten, warmen Lösungen in feinen Nadelchen vom Schmelzpunkt 131° (uncorr.).

Ber. für $C_{16}H_{16}N_2O_3$	Gefunden
C 67.47	67.61 pCt.
H 5.87	5.63 »
N 9.97	9.86 »

Die Farbenreactionen sind dieselben, wie bei den übrigen Diphenylhydraziden. Durch Alkali wird die Estergruppe glatt verseift.

Oxaldiphenylhydrazinsäure,



Der Ester wurde mit der fünffachen Menge fünfprocentiger Kalilauge auf dem Wasserbade gelinde erwärmt, bis die Substanz völlig

¹⁾ Bülow, Ann. Chem. Pharm. 239, 197.

in Lösung gegangen war. Aus der erkalteten, gelben Flüssigkeit fällt auf Zusatz von Salzsäure sofort ein gelblicher, amorpher Niederschlag, welcher durch Umkrystallisiren aus verdünnter Essigsäure in farblose, mikroskopische Nadeln verwandelt wird. Zur Analyse wurden dieselben im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet.

Ber. für $C_{14}H_{12}N_2O_3$		Gefunden
C	65.47	65.63 pCt.
H	4.94	4.69 »
N	11.03	10.94 »

Die Säure ist in siedendem Wasser nur schwer löslich und scheidet sich beim Erkalten in voluminösen, grauen Flocken ab; in Alkohol, Chloroform, sowie in Aether ist sie leicht löslich. Letzteres Verhalten ist auffallend, weil alle anderen Säurederivate des Diphenylhydrazins, welche wir untersucht haben, in Aether schwer löslich sind. Auch von heissem Benzol und Ligroin wird die Substanz in reichlicher Menge aufgenommen. Sie löst sich ferner leicht in Alkalien und kohlensauen Alkalien, sowie in Ammoniak und wird aus diesen Lösungen durch Säuren unverändert abgeschieden. Wird der Körper an der Luft erhitzt, so färbt er sich schon bei 100° bald violett, bei 171° (uncorr.) schmilzt er unter Entwicklung von Kohlensäure und Bildung von Formyl-Diphenylhydrazin.

Formyl-Diphenylhydrazin.

Die eben beschriebene Säure wird im Oelbade auf 180° erhitzt, bis die Kohlensäureentwicklung beendet ist. Das Product ist ein dunkelbraunes Oel, das beim Erkalten zu einer glasigen Masse erstarrt, sich in viel kochendem Wasser löst und beim Erkalten in feinen farblosen Nadeln krystallisirt.

Ber. für $C_{13}H_{12}N_2O$		Gefunden
C	73.58	73.41 pCt.
H	5.66	5.79 »
N	13.21	13.17 »

Das Formyldiphenylhydrazin wurde von Gattermann, Johnson und Hölzle (l. c.) durch Oxydation von Formylphenylhydrazin dargestellt. Wir fanden den Schmelzpunkt bei 116° (uncorr.). Mit verdünnter Schwefelsäure und Kaliumbichromat liefert der Körper dieselbe violette Färbung, wie das Acetylderivat.

Acetyl-Diparatolyhydrazin.

Die Oxydation des Acetyl-Diparatolyhydrazins¹⁾ mit Kupferacetat verläuft sehr glatt, so dass auch hier 60—70 pCt. der theoretisch be-

¹⁾ Der Körper ist von Gattermann, Johnson und Hölzle (l. c.) analysirt und beschrieben. Er zeigt die Bülow'sche Farbenreaction mit concentrirter Schwefelsäure und Eisenchlorid nicht. (Vergl. diese Berichte XXV, 412, Anm. 3.) Den Schmelzpunkt fanden wir bei 127° (uncorr.).

rechneten Menge von Acetyl-Ditolyhydrazin gewonnen wurden. Das Rohproduct wurde für die Analyse aus Alkohol umkrystallisirt.

Ber. für $C_{16}H_{18}N_2O$		Gefunden
C	75.59	75.74 pCt.
H	7.09	7.20 »
N	11.02	11.24 »

Das Acetyldiparatolyhydrazin haben auch Gattermann, Johnson und Hölzle (l. c.) dargestellt. Ihrer Beschreibung fügen wir bei, dass der Körper mit concentrirter Schwefelsäure, im Gegensatz zum Diphenylhydrazinderivat, eine gelbe Lösung und auch mit Schwefelsäure und Kaliumbichromat keine Blaufärbung liefert. Den Schmelzpunkt fanden wir bei 170° (uncorr.). Beim Erhitzen des Körpers mit alkoholischer Salzsäure tritt die Bildung gefärbter Producte in den Vordergrund; durch Zusatz von Zinnchlorür kann dieselbe vermieden werden. Es entsteht dann ein Product, welches, nach seinem Verhalten gegen Fehling'sche Lösung zu schliessen, Ditolyhydrazin enthält, aber zum grössten Theil aus Paradi-tolylamin besteht. Das letztere konnten wir leicht durch Destillation der schwach angesäuerten Lösung mit Wasserdampf in reinem Zustande gewinnen und durch den Schmelzpunkt, wie die Analyse identificiren.

Ber. für $C_{14}H_{15}N$		Gefunden
N	7.11	7.08 pCt.

Acetyl-Di-Parabromphenyl-Hydrazin



Das Parabromphenylhydrazin ist von Elsinghorst¹⁾ dargestellt worden; das Acetylproduct entsteht beim Kochen der Base mit Eisessig und kann aus Alkohol umkrystallisirt werden. Es krystallisirt in meist bräunlich gefärbten Nadeln.

Ber. für $C_8H_9BrN_2O$		Gefunden
Br	34.93	34.72 pCt.
N	12.23	12.29 »

Das Acetyl-Parabromphenylhydrazin schmilzt bei 161° (uncorr.), es löst sich in heissem Wasser, in Aether, Benzol, Chloroform und Ligroin sehr schwer, wird dagegen von warmem Alkohol und Eisessig leicht aufgenommen. Die Bülow'sche Farbreaktion mit concentrirter Schwefelsäure und Eisenchlorid liefert es nicht.

Bei der Oxydation mit Kupferacetat haben wir über 70 pCt. der theoretisch berechneten Menge an Diphenylhydrazinderivat gewonnen, welches nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol vollkommen rein war.

¹⁾ Vergl. Ann. Chem. Pharm. 248, 94.

Ber. für $C_{14}H_{12}Br_2N_2O$		Gefunden	
Br	41.67	41.39	— pCt.
N	7.29	7.32	7.26 »

Das Acetyl-Di-Parabromphenylhydrazin ist in heissem Wasser, Aether und Ligroin fast unlöslich, in warmem Alkohol ziemlich leicht löslich. Beim Erkalten dieser Lösung krystallisiren feine, farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 214° (uncorr.). Der Körper, reducirt Fehling'sche Lösung auch bei längerem Erwärmen nicht. Salpetersäure erzeugt, wie bei dem Ditolyldiazinderivat, keine Blaufärbung. In concentrirter Schwefelsäure löst sich das Hydrazid mit grüner Farbe, welche bald in Schmutziggelb übergeht.

Das Acetyl- α -Naphthylhydrazin ist vor Kurzem von G. Schuftan¹⁾ beschrieben worden. Der Körper wird von alkoholischer Kupferacetatlösung energisch angegriffen, aber die Reaction verläuft in der Hauptsache anders, als bei den bisher beschriebenen Versuchen. Dies erhellt schon daraus, dass weit mehr als die nach den letzteren berechnete Menge Kupferacetat reducirt wird. Wir haben aus dem Producte ausser geringen Mengen Naphthalin keinen krystallisirten Körper gewonnen.

228. L. Marchlewski: Volumchemische Studien über wässrige Lösungen der Weinsäure und Traubensäure.

(Eingegangen am 25. April.)

Die wässrigen Lösungen der Weinsäure und Traubensäure waren sehr häufig Gegenstand von Untersuchungen. Das Hauptziel derselben war, zu erforschen, ob Traubensäure als solche in wässrigen Lösungen existirt, oder ob dieselbe vollständig oder zum Theil in ihre Componenten, die Links- und Rechtsweinsäure gespalten wird.

Das Problem wurde zum Theil auf thermochemischem Wege gelöst. Die Versuche von Berthelot und Jungfleisch zeigten, dass beim Vermischen von Links- und Rechtsweinsäurelösungen keine Wärmetönung zu beobachten ist. Zu demselben Resultate gelangte

¹⁾ Diese Berichte XXIV, 4183.