

Das charakteristische, in Wasser unlösliche und krystallinische Kupfersalz ist im feuchten Zustand blau und wird beim Trocknen grün.

Weit bequemer und schneller als oben beschrieben, wird die Terephtalyldiaminoessigsäure aus Glycocoll und Terephtalylchlorid nach der Methode von Schotten-Baumann gewonnen. Zu diesem Behufe werden 3 g Glycocoll in 35 g 5procentiger Natronlauge gelöst, dazu allmählich in mehreren Portionen 2 g Terephtalylchlorid zugesetzt und umgeschüttelt, bis eine klare Lösung entstanden ist. Dieselbe wird mit verdünnter Schwefelsäure neutralisirt und mit einem Ueberschuss von Kupfersulfat versetzt. Sofort fällt das Kupfersalz aus, aus welchem die Säure durch verdünnte Schwefelsäure in Freiheit gesetzt wird.

Isophtalyldiaminoacetal, $C_6H_4(CO \cdot NH \cdot CH_2CH[OC_2H_5]_2)_2$.

Die Darstellung ist dieselbe wie bei der Phtalylverbindung, und die Ausbeute ist recht gut.

Der Körper schmilzt gegen 75° , ist in Wasser und Ligroin sehr wenig, in Aether etwas leichter und in Alkohol sehr leicht löslich.

Ber. Procente: C 60.6, H 8.1, N 7.1.

Gef. » » 60.5, » 8.1, » 7.0.

Der entsprechende Aldehyd wird ebenso gewonnen und besitzt ganz ähnliche Eigenschaften wie die Terephtalylverbindung.

Isophtalyldiaminoessigsäure, $C_6H_4(CONH \cdot CH_2 \cdot COOH)_2$.

Da die Oxydation des Aldehyds mit Bromwasser kein gutes Resultat gab, so wurde die Säure aus Glycocoll und Isophtalylchlorid in der oben beschriebenen Weise dargestellt. Sie krystallisirt aus heissem Wasser in farblosen, kleinen Würfeln, welche gegen 210° unter Zersetzung schmelzen.

Analyse: Ber. Procente: C 51.4, H 4.3, N 10.0.

Gef. » » 51.8, » 4.1, » 9.8.

In heissem Alkohol ziemlich leicht, in Aether, Benzol äusserst schwer löslich. Kupfer- und Silbersalz den Verbindungen der Terephtalyldiaminoessigsäure sehr ähnlich.

568. Hermann Müller: Ueber *p*-Hydrazinodiphenyl.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 12. November.)

In der Hoffnung, ein neues Mittel zur Isolirung der verschiedenen Zucker zu finden, habe ich auf Veranlassung von Prof. Emil Fischer aus dem *p*-Amidodiphenyl das entsprechende Hydrazin dargestellt und seine Verbindungen mit den Aldehyden und Ketonen untersucht.

10 g salzsaures *p*-Amidodiphenyl werden in 80 ccm Wasser und 30 ccm Salzsäure (spec. Gewicht 1.19) suspendirt und in das auf 0° abgekühlte Gemisch allmählich die berechnete Menge Natriumnitrit in wässriger Lösung zugegeben. Die hierbei entstehende klare hellgelbe Lösung wird langsam in eine gekühlte Mischung von 40 g käuflichem Zinnchlorür und 40 g rauchender Salzsäure eingegossen. Das alsbald krystallinisch ausfallende Hydrochlorat des Hydrazins wird nach 1 Stunde filtrirt, mit Alkali zersetzt und die Base ausgeäthert. Sie bleibt beim Verdampfen als hellgelbe Krystallmasse. Ausbeute etwa 70 pCt. der Theorie. Dieselbe wird aus heissem Alkohol umkrystallisirt und bildet farblose glänzende Blättchen, welche bei 135—136° (uncorr.) schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{12}N_2$.

Procente: C 78.26, H 6.52, N 15.22.

Gef. » » 77.98, » 6.58, » 14.93.

Die Base löst sich sehr schwer in heissem Wasser und Ligroïn, ziemlich leicht in Aether, Chloroform und heissem Alkohol. Von kalter, sehr verdünnter Essigsäure wird sie ebenfalls wenig gelöst.

Sie oxydirt sich besonders im feuchten oder unreinen Zustande an der Luft schnell und wird deshalb am Besten bei Luftabschluss aufbewahrt.

Die Verbindung kann auch mit Hülfe von Natriumsulfit aus dem Diazokörper dargestellt werden.

Das Hydrochlorat, $C_{12}H_{12}N_2 \cdot HCl$, ist in kaltem Wasser schwer löslich, noch schwerer in starker Salzsäure; es bildet farblose glänzende Blättchen.

Analyse: Ber. Procente: C 65.31, H 5.89, N 12.7, Cl 16.1.

Gef. » » 65.12, » 5.84, » 12.98, » 16.05.

Das Sulfat hat ähnliche Eigenschaften. Das Nitrat ist in Wasser leichter löslich und krystallisirt ebenfalls daraus in glänzenden Blättchen.

Acetylhydrazinodiphenyl entsteht durch Lösen der Base in Essigsäureanhydrid sofort und krystallisirt aus Alkohol in farblosen Blättchen, welche bei 203° schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_9 \cdot N_2H_2 \cdot C_2H_3O$.

Procente: C 74.34, H 6.19, N 12.39.

Gef. » » 74.11, » 6.42, » 12.24.

Es ist in Wasser, Aether, Ligroïn fast unlöslich, auch in kaltem Alkohol schwer löslich.

Der Sulfoharnstoff, $C_6H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot N_2H_2 \cdot C_{12}H_9$, entsteht aus Phenylsenföf und dem Hydrazin in alkoholischer Lösung und scheidet sich in feinen farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 182° ab. In concentrirter Schwefelsäure löst er sich mit tiefblauer Farbe.

Analyse: Ber. für $C_{19}H_{17}N_3S$.

Procente: C 71.47, H 5.33, N 13.17, S 10.03.

Gef. » » 71.74, » 5.5, » 12.99, » 9.96.

Acetonhydrazonodiphenyl, $C_{12}H_9 \cdot NH \cdot N : C(CH_3)_2$, entsteht sehr leicht aus den Componenten direct oder in essigsaurer Lösung und krystallisirt aus heissem verdünnten Alkohol beim Erkalten. Schmelzpunkt $86-87^\circ$.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{16}N_2$.

Procente: C 80.36, H 7.14, N 12.5.

Gef. » » 80.08, » 7.49, » 12.1.

Leicht löslich in warmem Alkohol, Aether, Aceton, und oxydirt sich an der Luft ziemlich rasch.

Beim Erhitzen mit Chlorzink auf 180° giebt es ein Indolderivat.

Acetophenonhydrazonodiphenyl, $C_{12}H_9 \cdot NH \cdot N : C \begin{matrix} CH_3 \\ \diagdown \\ C_6H_5 \end{matrix}$.

Beim Zusammenschmelzen der Base mit etwas mehr als der molecularen Menge Acetophenon auf dem Wasserbade entsteht ein Oel, welches in der Kälte erstarrt.

Das Product krystallisirt aus heissem Ligroin oder Alkohol in schönen farblosen Blättchen vom Schmelzpunkt 148° .

Analyse: Ber. für $C_{20}H_{18}N_2$.

Procente: C 83.9, H 6.3, N 9.79.

Gef. » » 84.1, » 6.5, » 9.7.

Es ist leicht löslich in Aether, Chloroform und heissem Alkohol, schwer in Ligroin.

Benzylidenhydrazinodiphenyl, $C_{12}H_9 \cdot N_2H : CH \cdot C_6H_5$, entsteht sehr leicht aus Benzaldehyd und der Base, bildet schwach gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 153° , ist in heissem Alkohol und Aether leicht, in kaltem Alkohol und namentlich in Ligroin schwer löslich.

Analyse: Ber. für $C_{19}H_{16}N_2$.

Procente: C 83.8, H 5.9, N 10.3.

Gef. » » 83.9, » 6.1, » 10.2.

Derivate der Zucker.

Untersucht wurden die Hydrazone der Arabinose, Glucose und Galactose. Sie sind zwar alle drei in kaltem Wasser schwer löslich, aber doch wegen ihrer geringen Neigung zum Krystallisiren für die Erkennung oder Isolirung der Zucker nicht brauchbar.

Arabinosehydrazonodiphenyl, $C_{12}H_9 \cdot NH \cdot N : C_5H_{10}O_4$.

Löst man das Hydrazin in heisser verdünnter Essigsäure und fügt nach dem Erkalten die gleiche Menge Arabinose in wenig Wasser gelöst hinzu, so erfolgt je nach der Concentration der Flüssigkeit sofort oder nach einigem Stehen die Abscheidung des Hydrazons in Form einer gelben gelatinösen Masse. Dasselbe wird so weit wie möglich abgeseugt, mit Wasser und dann mit kaltem Alkohol aus

gewaschen und schliesslich aus heissem verdünnten Alkohol unter Zusatz von etwas Thierkohle umkrystallisirt.

Analyse: Ber. für $C_{17}H_{20}N_2O_4$.

Procente: C 64.6, H 6.3, N 8.9.

Gef. » » 64.3, » 6.6, » 8.6.

Das Hydrazon bildet farblose, äusserst feine, zu Warzen vereinigte Krystalle, welche beim schnellen Erhitzen zwischen 138 und 140° unter Zersetzung schmelzen. In kaltem Wasser und Aether ist es sehr schwer, auch in heissem Wasser noch ziemlich schwer löslich. Im unreinen Zustande fällt es sowohl aus Wasser, wie aus Alkohol gallertartig.

Das Derivat der Xylose hat ganz ähnliche Eigenschaften.

Glucosehydrazonodiphenyl, $C_{12}H_9 \cdot NH \cdot N : C_6H_{12}O_5$, wird ebenso wie die vorige Verbindung gewonnen, fällt in schwach gelben, sehr feinen Krystallen aus und wird aus heissem Wasser unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt.

Analyse: Ber. für $C_{18}H_{23}N_2O_5$.

Procente: C 62.4, H 6.4, N 8.1.

Gef. » » 62.2, » 6.5, » 7.9.

Die Substanz schmilzt bei 143 — 144° unter Gasentwicklung, ist in kaltem Wasser, Aether und Ligroin sehr schwer, in heissem Wasser und heissem Alkohol aber ziemlich leicht löslich. Mit überschüssigem Hydrazin in essigsaurer Lösung auf dem Wasserbad erhitzt, giebt sie das Osazon.

Galactosehydrazonodiphenyl entsteht unter den gleichen Bedingungen.

Analyse: Ber. für $C_{18}H_{23}N_2O_5$.

Procente: C 62.4, H 6.4, N 8.1.

Gef. » » 62.0, » 6.2, » 8.3.

Dasselbe bildet farblose, meist sternförmig gruppirte Nadeln, welche bei 157 — 158° unter Zersetzung schmelzen. Es ist selbst in heissem Wasser recht schwer löslich.