

Analyse: Ber. für  $C_8H_{10}N_2O_2$ .

Procente: C 57.83, H 6.02, N 16.87.

Gef. » » 57.71, » 6.14, » 16.70.

Symm. Phenylhydrazidoessigsäureäthylester,  
 $C_6H_5NH \cdot NH \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5$ .

Diese bisher nicht beschriebene Verbindung wurde durch Esterificiren der Phenylhydrazidoessigsäure mit Salzsäure und Alkohol in Gestalt ihres salzsauren Salzes gewonnen. Nach dem Verdunsten des Alkohols bleibt dasselbe als gelbe Krystallmasse zurück. Sie wird in möglichst wenig Alkohol gelöst und durch etwas Aether zur vollständigen Abscheidung gebracht. Durch nochmalige Wiederholung dieser Operation wird das Salz in schneeweissen Nadeln gewonnen, die sich in Wasser und Alkohol sehr leicht, schwer in starker überschüssiger Salzsäure lösen und bei 190—191° schmelzen. Auch die Salze des Esters mit anderen Mineralsäuren sind mehr oder weniger leicht löslich. Wasser zersetzt die Salzlösungen nicht.

Zur Gewinnung des freien Esters wird die wässrige Lösung des salzsauren Salzes mit Natriumcarbonatlösung versetzt, das ausgeschiedene Oel mit Aether aufgenommen, mit Calciumchlorid getrocknet und der Aether im Vacuum verdunstet. Der freie Ester bildet ein gelbes Oel, das in einer kräftig wirkenden Kältemischung erstarrt, jedoch beim Herausnehmen aus derselben fast momentan wieder schmilzt. Er reducirt beim Erwärmen Fehling'sche Lösung sehr energisch. Der Ester scheint ziemlich leicht unter Alkoholabspaltung zersetzt zu werden, worauf die bei der Analyse der freien Verbindung erhaltenen Zahlen hinweisen. Die Analyse des salzsauren Salzes ergab die folgenden Werthe:

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_{14}N_2O_2, HCl$ .

Procente: C 52.06, H 6.51, Cl 15.40.

Gef. » » 51.37, » 6.48, » 15.38.

248. F. Markownikoff und M. Konovalow: Untersuchungen über die Isomeren des Hexanaphtens (Cyclohexan).

(Eingegangen am 17. Mai.)

In unserem Laboratorium werden schon seit längerer Zeit Untersuchungen über Kohlenwasserstoffe ausgeführt, welche auch Bestandtheile der kaukasischen Naphta ausmachen. Schon die ersten dabei erhaltenen Resultate forderten eine Erweiterung der Grenzen der im Anfange unternommenen Arbeit. Natürlicherweise mussten auch hydroaromatische Kohlenwasserstoffe und synthetische Polymethylene in den

Kreis der Untersuchungen gezogen werden. Die Neuheit des Gebietes liess uns aber jede Eile vermeiden: es musste mehr Acht auf die Ausarbeitung der Methoden und auf das Erlernen der Reactionen, welche zur Charakteristik der Körper dienen konnten, gegeben werden. Dies war auch die Ursache, weshalb ungeachtet des reichen gesammelten Materials die Resultate der Untersuchungen nur von Zeit zu Zeit in kurzer Form publicirt wurden.

Vor elf Jahren schon hat Einer von uns, in der ersten publicirten Arbeit über kaukasische Naphta, in Folge der Existenz der von ihm dargestellten Tetrylendicarbonsäure, folgende Meinung geäussert: »A priori on peut se figurer plusieurs noyaux de cette espèce, et il n'y a pas de raison, qui nous obligerait à considerer les naphtènes comme ne formant qu' une serie d'isomères (mit Hexamethylenring), comme le font les homologues de la benzine«. <sup>1)</sup>

Seitdem ist die Chemie durch einige solche Kohlenwasserstoffe bereichert worden, besonders durch die synthetischen Arbeiten von Perkin jun. Aber alle diese Körper waren wegen der Schwierigkeit ihrer Darstellung noch sehr wenig untersucht worden. In Folge der in den letzten Jahren theils von einem von uns <sup>2)</sup> ausgearbeiteten Synthesen liegt jetzt die Möglichkeit vor, leichter die Structur dieser Kohlenwasserstoffe aufzuklären. In dieser Aussicht ist von uns eine gemeinschaftliche Arbeit angefangen worden, deren Resultate wir durch das Erscheinen der Publication von N. Zelinsky unter dem Titel »Versuch einer Synthese von Naphtenen« uns genöthigt sahen, zu veröffentlichen.

In einer unlängst erschienenen Notiz über das Vorkommen des Hexanaphtens in kaukasischer Naphta <sup>3)</sup> wurde geäussert, dass es uns trotz mehrerer Versuche nicht gelungen ist, aus Naphta einen Kohlenwasserstoff  $C_6H_{12}$  mit dem Siedepunkt etwa  $70^{\circ}$  zu erhalten. Die neuen, von uns in letzter Zeit gemachten Versuche geben uns jetzt die Hoffnung, diesen Kohlenwasserstoff zu fassen und seine chemische Natur zu bestimmen. Wir benutzten dazu die von Einem von uns ausgearbeitete Nitrirungsmethode. Als Material für unsere Untersuchung diente die Portion von kaukasischer Naphta, welche nach sorgfältigem Fractioniren und Befreiung von aromatischen Kohlenwasserstoffen um etwa  $70^{\circ}$  siedete und das spec. Gewicht 0.710 bei  $15^{\circ}$  besass. Ein so hohes spec. Gewicht zeigte, dass sich hier ausser normalem Hexan noch ein cyklischer Kohlenwasserstoff befand.

<sup>1)</sup> Ann. chim. phys. [6], 2, 482, Markownikoff et Oglobline.

<sup>2)</sup> Dérivés de l'heptaméthylène, Compt. rend. 110, 466 — 468; diese Berichte 23, 282 Ref. Untersuchungen über Suberon. Journ. für prakt. Chem. N. F. 49, 409.

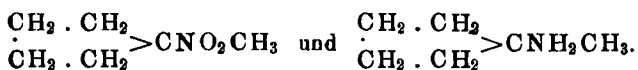
<sup>3)</sup> W. Markownikoff, diese Berichte 28, 577.

Nach den Angaben von Freer und Perkin <sup>1)</sup> ist das der Siedepunkt des Methylpentamethylens, und wir nahmen uns vor, diesen Kohlenwasserstoff in unserem Material zu suchen. Nach den Regelmässigkeiten, welche Einer von uns in mehreren Fällen beim Nitriren beobachtet hat, sollte aus Methylpentamethylen vorwiegend ein tertiäres Nitroderivat entstehen. Unser Kohlenwasserstoff gab uns in der That ein Nitroproduct, wovon nur etwa ein Drittel sich in Aetzkali löste. In die Lösung mussten auch das primäre und das secundäre Nitrohexan übergehen, welche sich aus dem normalen Hexan bilden konnten, wenn sich das letztere in unserem Ausgangsmaterial befand.

Der Haupttheil des in Alkali unlöslichen Nitroproductes siedet, mit Dephlegmator fractionirt, bei 179 — 181° und gab bei der Analyse Zahlen, die der Formel  $C_6H_{11}NO_2$  entsprechen, nämlich: C 55.86, H 8.98 pCt., die Theorie fordert C 55.81, H 8.52 pCt. Der Körper besitzt bei  $D^{20}_0$  spec. Gew. 1.0011 und erstarrt nicht bei — 15°. Nach diesen physikalischen Eigenschaften unterscheidet sich der Körper scharf von dem tertiären Nitrodiisopropyl <sup>2)</sup>, welches hier als eine Beimischung gedacht werden kann.

Bei der Reduction entstand ein Amin, welches schon nach zweimaliger Destillation mit Dephlegmator einen constanten Sdp. 114° (Thermometer in Dampf) und das spec. Gew. bei  $D^0_0 = 0.8367$ , bei  $D^{20}_0 = 0.8197$  hat. Sein Chlorwasserstoffsalt krystallisirt aus heissem Wasser in kleinen Nadeln, die unter Zersetzung bei 228° schmelzen. Das Chloroplatinat ist leicht in Wasser und Alkohol löslich und kann in schönen orangegelben und stark lichtbrechenden Octaëdern und Tetraëdern erhalten werden. Das bei 105° getrocknete Salz enthält Pt 31.84 pCt. Die Formel fordert 32 pCt. Das Chloroaurat krystallisirt in langen orangerothen feinen Nadeln.

Die vor etwa drei Jahren gemachten Versuche zeigten, dass der Kohlenwasserstoff sehr energisch von Chlor schon im Dunkeln angegriffen wird. Es entsteht dabei unter anderem ein Chlorid, dass die Zusammensetzung  $C_6H_{11}Cl$  hat. Die Structurformel der von uns erhaltenen Verbindungen ist wahrscheinlich:



Die weitere Untersuchung verschiedener Derivate und des unstreitig reinen Kohlenwasserstoffes selbst wird uns Mittel geben, um zu entscheiden, ob wir hier wirklich mit Methylpentamethylen zu thun haben. Zu diesem Zwecke sind wir auch mit der Darstellung des synthetischen Methylpentamethylens aus  $\beta$ -Methyladipinsäure, sowie

<sup>1)</sup> Journ. of chem. Soc. 53, 214.

<sup>2)</sup> M. Konowalow, Journ. der russ. chem. Ges. 25, 499.

auch nach anderen Methoden, in möglichst grosser Menge beschäftigt, in der Aussicht dieselben Derivate zu erhalten.

Nach den bis jetzt von uns gemachten Erfahrungen giebt die Glutarsäure kein entsprechendes Keton  $C_4H_6O$ . Vielleicht wird die Reaction besser mit den Dimethyl- und Aethylglutarsäuren verlaufen und auf diese Weise kann man vielleicht zwei neue Isomere des Hexanaphtens erhalten. Es liegt aber vorläufig nicht in unserer Absicht, uns so tief in die Untersuchung dieser Art der Isomerie einzulassen, die synthetische Darstellung der Homologen des Hexanaphtens wird aber jedenfalls in Arbeit genommen werden.

M o s k a u. Chem. Universitätslaboratorium, 1/12. Mai 1895.

#### 249. A. Michaelis und W. Kärsten: Ueber Sulfo-phosphazoverbindungen.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Rostock.]

(Eingegangen am 17. Mai.)

Die Einwirkung von Phosphorsulfochlorid auf aromatische Amine ist zuerst von Schiff<sup>1)</sup>, dann von Chevrier<sup>2)</sup> untersucht, das so entstehende Anilid der Sulfophosphorsäure,  $PS(NHC_6H_5)_3$ , aber erst später von A. Knop<sup>3)</sup> im reinen Zustand erhalten worden. Rudert<sup>4)</sup> stellte die entsprechenden Verbindungen des *o*- und *p*-Toluidins dar.

Nachdem nun durch die Untersuchungen von Michaelis und Schulze<sup>5)</sup> gezeigt war, dass durch Erhitzen von Phosphoroxychlorid mit den salzsauren Salzen der aromatischen Amine Verbindungen entstehen, in denen entweder ein oder zwei Chloratome des Phosphoroxychlorids durch den einwerthigen Anilinrest  $NHC_6H_5$  ersetzt sind (*n*-Oxychlorphosphine) lag es nahe, auch die Einwirkung des Phosphorsulfochlorids auf die genannten Salze festzustellen.

Bei Ausführung dieser Untersuchung ergab sich, dass die Wirkung des Phosphorsulfochlorides eine ganz andere ist, als die des Oxychlorides und mehr mit der des Phosphortrichlorids übereinstimmt. Schwefelverbindungen, die denjenigen der *n*-Oxychlorphosphine entsprechen, liessen sich niemals erhalten, das Endproduct der Einwirkung war vielmehr stets eine Phosphazoverbindung, indem direct 2 Chloratome des Sulfochlorides durch den zweiwerthigen Rest  $R.N$ : ersetzt wurden, wenn  $R$  ein aromatisches Radical bedeutet. Ebenso wie nach den Untersuchungen von Michaelis und Schröter<sup>6)</sup> durch

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 101, 320.

<sup>2)</sup> Zeitschr. f. Chem. 11, 539.

<sup>3)</sup> Inanguraldissertation Giessen 1888.

<sup>4)</sup> Diese Berichte 26, 565.

<sup>5)</sup> Diese Berichte 26, 2937; 27, 2572.

<sup>6)</sup> Diese Berichte 26, 490.