

197. Hans Rupe und Joh. Vřetečka: Ueber unsymmetrische Phenylhydrazinverbindungen.

[4. Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 10. Mai.)

Unsymm. Phenylhydrazidoacetdimethyl-*p*-phenylendiamin.

Für die schon durch zwei Beispiele bewiesene Thatsache¹⁾, »dass, wenn Chloressigsäure mit einem basischen Reste verbunden ist, Phenylhydrazin in der Weise darauf einwirkt, dass sich die unsymmetrische α -Verbindung bildet, im Gegensatz zu den bei den Halogensäureestern gemachten Erfahrungen« können wir nun noch einen dritten Beweis beibringen.

Das durch Einwirkung von Chloracetylchlorid auf Dimethyl-*p*-phenylendiamin erhaltene Chloracetylderivat (weisse Nadeln, Schmp. 146—147°) reagirt mit Phenylhydrazin unter Bildung des unsymmetrischen (a) Phenylhydrazidoacetdimethyl-*p*-phenylendiamins, $\text{NH}_2 \cdot \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$. Gelbliche Nadeln vom Schmp. 134—135°. Dargestellt wurden: Benzaldehydverbindung, Schmp. 184—185°, Acetessigesterverbindung, Schmp. 185°, und Acetylderivat Schmp. 158°.

Mit salpetriger Säure entsteht eine Nitrosoverbindung: $\text{NO} \cdot \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$ vom Schmp. 165°; sie erwies sich als identisch mit dem aus dem Anilidoacetdimethyl-*p*-phenylendiamin, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$ (weisse Krystalle, Schmp. 132—134°) mittelst salpetriger Säure entstehenden Körper. Die Reduction derselben zu dem oben beschriebenen Phenylhydrazinderivate gelang nicht.

Mülhausen i. E. Chemie-Schule.

198. Theod. Salzer: [Die norhemipinsäuren Salze und meine Krystallwasser-Theorie.

(Eingegangen am 18. März.)

Da in den Arbeiten von Freund und Horst²⁾ über Norhemipinsäure, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{OH})^1(\text{OH})^2(\text{CO}_2\text{H})^3(\text{CO}_2\text{H})^4$, die Angaben über den Krystallwassergehalt der Salze im Widerspruch mit den von mir aufgestellten Regeln standen, habe ich Hr. Prof. Freund um eine Probe der Säure gebeten und danke demselben auch hier für die bereitwillige Erfüllung meines Wunsches.

¹⁾ Diese Berichte 28, 1717; 29, 622.

²⁾ Diese Berichte 27, 332 und die betr. Dissertation von Fr. Horst.

Die von Freund und Horst empfohlene Darstellungsweise der reinen Norhemipinsäure bzw. ihres sauren Ammoniumsalses hat den Nachtheil, dass die Säure in alkalischer Lösung gleich dem nahestehenden Brenzkatechin aus der Luft begierig Sauerstoff aufnimmt und störende Zersetzungsprouducte liefert.

1. Saures norhemipinsaures Ammonium, $\text{NH}_4\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_4$. 1 Mol. Rohsäure wurde unter Zusatz von 1 Mol. Ammoniak in der 20-fachen Menge Wasser warm gelöst; das saure Salz scheidet sich dann beim Erkalten schon recht rein aus, braucht etwa die 100-fache Menge kalten Wassers zur Lösung, erlitt (in 5 Vers.) bei Erwärmen auf 120° nur 0.2—0.34 pCt. Gewichtsverlust, enthielt also nicht ein Mol. bei 105° entweichendes Krystallwasser, bedeutet also auch keine Ausnahme von meiner Regel IV; dagegen gab das Salz bei weiterem Erhitzen auf 135 — 180° , offenbar unter Anhydridbildung, ein Mol. H_2O ab. (Vgl. die folgenden sauren Salze).

2. Neutrales norhemipinsaures Ammonium. Die Reindarstellung dieses Salzes ist aus dem oben erwähnten Grunde und weil die Lösung beim Eindampfen Ammoniak abgibt, schwierig¹⁾; ich benutzte zu der Darstellung der neutralen Norhemipinate die mit 1 Mol. Ammoniak versetzte Lösung von 1 Mol. saurem Ammoniumsals.

3. Neutrales norhemipinsaures Baryum, $\text{BaC}_8\text{H}_4\text{O}_6$ (+ H_2O ?). Die vorerwähnte Lösung giebt mit Chlorbaryum einen gelatinösen Niederschlag, welcher alsbald in kleine Prismen übergeht, denen nach Freund und Horst die Formel $\text{BaA} + 2\text{H}_2\text{O}$ zukommen soll. Ist die Beimengung von saurem norhemipinsaurem Baryum ausgeschlossen, so wird jedoch das Salz beim Erhitzen nie den dieser Formel entsprechenden Wasserverlust zeigen; höchstens könnte es 1 Mol. H_2O gebunden enthalten.

Analyse: Ber. für $\text{BaC}_8\text{H}_4\text{O}_6 + \text{H}_2\text{O}$.

Procente: H_2O 5.1.

Gew.-Verl. bei 180° . Gef. » » 3.9, 4.2.

Sucht man die Bildung von saurem Salz dadurch zu vermeiden dass man etwas Ammoniak im Ueberschuss zufügt, so giebt das (bis zum Verschwinden der Chlorreaction ausgewaschene) Salz, schon bei 70° beginnend, beständig stark alkalisch reagirende Dämpfe aus, welche eine genaue Bestimmung des Wassergehalts allzu umständlich machen; der Gesamtgewichtsverlust betrug bei 180° 8.6 pCt. (Die Formel $\text{BaA} + 2\text{H}_2\text{O}$ verlangt 9.75 pCt. H_2O .)

Hierdurch scheint mir bewiesen, dass neutrales norhemipinsaures Baryum höchstens 1 Mol. Wasser bindet, wie dies für das neutrale Salz einer *o*-Benzoldicarbonsäure nach meiner Theorie nicht anders zu er-

¹⁾ Schöne Krystalle sind wohl nur bei Arbeiten mit grösseren Mengen durch Alkoholfällung zu erhalten.

warten war; ich halte aber die Möglichkeit nicht für ausgeschlossen, dass bei dem Uebergang in die krystallisirte Form eine Condensation stattfindet, wie sie in ähnlicher Weise bei dem phtalsauren Baryum nachgewiesen worden ist; dem Salz käme dann die Formel $Ba_6H_2(C_8H_4O_6)_6$ zu, wobei etwaiger Ammoniaküberschuss chemisch gebunden werden könnte; der Baryumgehalt meiner entwässerten Salze wurde für die erste Formel zu niedrig, für die letztere zu hoch gefunden.

Hinzugefügt sei noch, dass dieses Norhemipinat in Wasser sehr wenig löslich ist und dass seine Lösung durch Silbernitrat nicht weiss, sondern sofort schwarz gefällt wird.

4. Neutrales norhemipinsaures Calcium. Trotz vielfach abgeänderter Darstellungsversuche erhielt ich dieses Salz, wie auch Freund und Horst angeben, stets als gallertigen Niederschlag, welcher sich beim Erwärmen schwer löst und beim Erkalten wieder amorph abscheidet. Einen Uebergang in die krystallisirte Form konnte ich¹⁾ nie beobachten; ein krystallisirtes neutrales Calciumsalz von der Formel $CaA + 3 H_2O$ kann demnach für die Norhemipinsäure nicht wohl als charakteristisch bezeichnet und als Ausnahme von meiner Regel VI angeführt werden.

5. Saures norhemipinsaures Baryum, $Ba(C_8H_5O_6)_2 + 3 H_2O$, scheidet sich in kleinen Nadeln aus, wenn die Lösung des sauren Ammoniumsalses mit Chlorbaryum versetzt wird; es ist in kaltem Wasser schwer löslich, verliert bei $100-125^\circ$ 3 Mol. Krystallwasser und bei $135-180^\circ$ weitere 2 Mol. H_2O , indem es in das goldgelbe Salz eines Anhydrids übergeht, welches mit Wasser eine sauer reagirende, blaugrün fluorescirende Lösung giebt.

Analyse: Ber. für $Ba_2(C_8H_5O_6)_2 + 3 H_2O$.

Procente: 3 H_2O 9.2, 5 H_2O 15.4.

Gef. » » 10.1, » 15.2, 15.5.

Dieses Salz stellt eine Ausnahme von meiner Regel IV dar; ich habe aber bereits früher darauf hingewiesen, dass dies bei Säuren mit benachbarten Carboxylen zu erwarten ist, weil solche Säuren wasserarme Neutralsalze, dagegen wasserreiche saure Erdalkalisalze bilden, wie z. B. Maleinsäure, Vinakonsäure u. a.

6. Saures norhemipinsaures Calcium, $Ca(C_8H_5O_6)_2 + 3 H_2O$, wurde ähnlich dem vorerwähnten Salze in feinen Nadeln erhalten, welche etwa 400 Th. kalten Wassers zur Lösung bedürfen und in der Wärme zunächst 3 Mol. H_2O und bei $150-180^\circ$ noch 2 Mol. H_2O abgeben; das so entstehende Anhydridsalz verhält sich ähnlich dem Baryumsalz.

¹⁾ Abwesenheit von saurem Salz vorausgesetzt.

Analyse: Ber. für $\text{Ca}(\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_6)_2 + 3\text{H}_2\text{O}$.

Procente: Ca 8.2, $3\text{H}_2\text{O}$ 11.0, $5\text{H}_2\text{O}$ 18.5.

Gef. » » 7.8, » 10.8, » 17.9.

Diese Anhydridsalze enthalten (vielleicht im Gegensatz zu den von Freund und Horst dargestellten) das Metall voraussichtlich doch an Carboxyl gebunden; bei ihrer Bildung kann vielleicht eine Zwischenstufe der Entwässerung erlangt werden.

Worms, den 7. Mai 1897.

199. F. Henrich: Ueber Derivate des Amidoorcins und Methylamidoorcins.

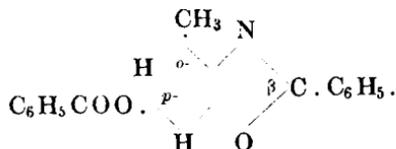
[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität in Graz.]

(Eingegangen am 12. Mai.)

Vor Kurzem habe ich a. a. O.¹⁾ das salzsaure Amidoorcin und salzsaure Methylamidoorcin (3-Methoxy-4-Amido-5-Methylphenol) beschrieben. Ersteres wurde durch Reduction des Mononitrosoorcins, letzteres durch Reduction des Methyl- und Dimethyl-Mononitrosoorcins mit Zinnchlorür und Salzsäure erhalten. Die chemische Constitution dieser Verbindungen, deren Molekül gleichzeitig ein Ortho- und Para-Amidophenol ist, bringt es mit sich, dass sie eine Reihe interessanter Reactionen geben. Im Folgenden beschreibe ich einige Derivate, um mir die ungestörte Bearbeitung dieses Gebietes für einige Zeit zu sichern. Die Versuche werden auch auf die entsprechenden Resorcin-derivate ausgedehnt.

1. Amidoorcin.

Durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf salzsaures Amidoorcin in der Siedehitze entsteht ein Anhydrokörper von folgender Constitution:



5 g salzsaures Amidoorcin wurden mit 30 g Benzoylchlorid übergossen, wobei noch keine Reaction eintritt. Erst bei wesentlich erhöhter Temperatur beginnt lebhaft Salzsäure zu entweichen und das salzsaure Salz geht in Lösung. Zur Beendigung der Einwirkung wurde noch eine Stunde im Sieden erhalten, während welcher Zeit sich alles auflöst. Nach dem Erkalten wurde zunächst das gleiche

¹⁾ Wiener Monatshefte Bd. 18, S. 163, 181 und 184 (1897).