

Diese Untersuchung über die Einwirkung von Bleisuperoxyd auf α -Oxysäuren wird fortgesetzt, und es ist namentlich die Bearbeitung der Korksäure schon in Angriff genommen.

Hrn. Dr. Villiger sage ich für seine treffliche Unterstützung meinen besten Dank.

353. Carl Kjellin: Ueber Isomerieerscheinungen bei den Producten der Einwirkung von Diazoniumsalzen auf Acetessigester.

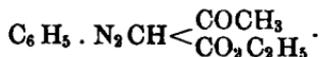
(Eingegangen am 11. August.)

In dem Laboratorium von Ernst von Meyer¹⁾ ist von verschiedenen Seiten die Einwirkung von Diazoniumchloriden auf Cyanessigester untersucht worden, und es hat sich gezeigt, dass die entstandenen Kupplungsproducte von der Formel $CN \cdot CH \cdot N_2R \cdot COOC_2H_5$ ganz allgemein in zwei Isomeren auftreten.

Es war nun wahrscheinlich, dass diese Isomerieerscheinung nicht nur bei den Körpern aus Cyanessigester auftreten werde, sondern wohl ebenso gut bei den ähnlichen Körpern aus Acetessigester sich auffinden liesse. Dies trifft in der That auch zu, obgleich die Isomerieerscheinungen in diesem Falle viel weniger scharf und nicht einmal allgemein auftreten.

Schon in der Litteratur liegen Angaben vor, die auf die Existenz solcher Isomeren hindeuten und zwar gerade bei dem Körper aus

Diazoniumchlorid und Acetessigester,



Züblin²⁾, welcher ihn zuerst darstellte, giebt den Schmp. 59.5° an. Später ist von Richter und Münzer³⁾ der Schmp. zu 75° gefunden worden, und endlich hat ihn Bamberger⁴⁾ zu 82—83° festgestellt. Nun ist aber in Wirklichkeit keine von diesen Angaben unrichtig, aber auch andererseits keine ganz genau. Das entstandene Rohproduct, aus Alkohol umkrystallisirt, schmilzt nämlich, wenn man ziemlich rasch erhitzt, hauptsächlich bei 80—84°, beginnt aber schon bei 60° zu erweichen und kann bei jeder beliebigen Temperatur zwischen diesen Grenzen zum Schmelzen gebracht werden, wenn man

¹⁾ Krückeberg, Journ. f. pract. Chem. 49, 323—454; Uhlmann, Journ. f. pract. Chem. 51, 217—234; Marquardt, Journ. f. pract. Chem. 52, 160—176.

²⁾ Diese Berichte 11, 1419.

³⁾ Diese Berichte 17, 1927.

⁴⁾ Bamberger und Wheelwright, diese Berichte 25, 3201.

es in ein vorher erhitztes Bad hineinbringt und genügend lange darin lässt. Bei 60° schmilzt er zwar sehr langsam, bei z. B. 72° war aber eine Probe innerhalb einer Minute vollständig geschmolzen.

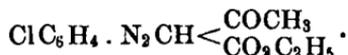
Die erstarrte Schmelze schmilzt dann gewöhnlich zwischen 48° bis 60°. Solche tiefschmelzenden Producte wurden auch erhalten, als das hochschmelzende eine Zeit lang mit Alkohol gekocht wurde, ja sogar Producte, die zwischen 43—50° schmelzen, sind erhalten worden. Es muss besonders hervorgehoben werden, dass der Körper in wasserhellen, wunderschön ausgebildeten Krystallen erhalten wird, sodass das unscharfe Schmelzen nicht, zumal die Abhängigkeit des Schmelzpunktes von der Art des Erhitzens auch nach beliebig oft wiederholtem Umkrystallisiren stets in derselben Weise auftritt, auf Verunreinigungen zurückzuführen ist.

Die Sachlage ist hier offenbar die, dass der hochschmelzende Körper sich zum Theil sehr leicht in ein tiefer schmelzendes Isomeres verwandelt. Die zahlreichen Versuche, die beiden Isomeren von einander zu trennen, waren ohne Erfolg. Durch Fällen der alkalischen Lösung des Körpers mit Kohlensäure oder Schwefelsäure, eine Methode, welche bei den Cyanessigesterkörpern eine Trennung der beiden Isomeren erlaubte, führte hier nicht zum Ziel; es entstand in beiden Fällen ein Product, welches, nach dem Schmelzpunkt zu urtheilen, ein Gemisch der beiden Isomeren darstellte.

In Betreff der Darstellung ist nur zu bemerken, dass es nicht nothwendig ist, zuerst das Natriumsalz des Acetessigesters darzustellen; man giebt vielmehr ganz einfach die wässrige Lösung des Diazoniumsalzes zu der mit Natriumacetat versetzten alkoholischen Lösung des Esters hinzu, wobei das Kupplungsproduct sofort so gut wie rein ausfällt.

Eine Analyse hielt ich für überflüssig, da sowohl Züblin wie v. Richter und Münzer schon mit übereinstimmenden Resultaten solche ausgeführt haben, obschon sie Producte von verschiedenen Schmelzpunkten analysirten.

o-Chlordiazoniumchlorid und Acetessigester,



Die mit Natriumacetat versetzte alkoholische Lösung von Acetessigester wird bei 0° mit der Diazoniumlösung in Reaction gebracht. Es resultirt ein gelbes Pulver, welches nach dem Umkrystallisiren aus heissem Ligroin oder erwärmtem Alkohol kleine dunkelgelbe Nadeln darstellt.

Der Schmelzpunkt liegt bei 80—83°, aber schon bei 70° ist, besonders bei langsamem Erhitzen, ein beginnendes Schmelzen zu beobachten.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{13}N_2O_3Cl$.

Procente: N 10.45.

Gef. » » 10.59.

Wird der Körper geschmolzen und wieder rasch zum Erstarren gebracht, so bleibt der Schmelzpunkt unverändert; lässt man ihn sich aber langsam abkühlen, so schmilzt er nachher bei 59—61°. Diese tiefschmelzende Modification entsteht auch durch Umkrystallisiren aus kochendem Alkohol, besonders wenn man die alkoholische Lösung zuerst einige Zeit lang kocht. Beim Erkalten krystallisiren Nadeln aus, welche sich äusserlich nicht von den oben beschriebenen unterscheiden. Da die Krystallisation hier langsamer verläuft, kann man unter Umständen in der Flüssigkeit schwebende, wasserhelle Prismen bekommen. Schmp. 62—63°. Dass die erstarrte Schmelze um ein paar Grad tiefer schmilzt, rührt wohl davon her, dass sie noch etwas hochschmelzende Substanz enthält.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{13}N_2O_3Cl$.

Procente: N 10.45.

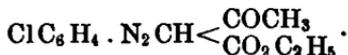
Gef. » » 10.71.

Die Löslichkeitsverhältnisse der beiden Körper sind nun auch von einander gänzlich verschieden. So löste sich bei 0° der hochschmelzende in etwa 50 Th. Ligroïn auf, der tiefschmelzende schon in etwa 12 Th.

Durch Umkrystallisiren des Körpers vom Schmelzpunkt 63° unter verschiedenen Bedingungen lässt er sich nicht in den Körper von 83° überführen, wohl aber gelingt dies, wenn man ihn in der berechneten Menge alkoholischer Kalilauge auflöst, durch Hineingießen in verdünnte Salzsäure wieder ausfällt und aus Ligroïn umkrystallisirt.

Beide Modificationen lassen sich äusserst leicht verseifen und geben dabei eine und dieselbe Säure vom Schmp. 123°.

p-Chlordiazoniumchlorid und Acetessigster,



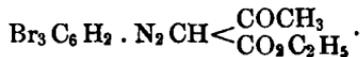
Bei diesem Körper, der genau wie der vorhergehende dargestellt wird, waren keine Isomeren aufzufinden; er beansprucht aber doch ein gewisses Interesse, weil er genau denselben Schmelzpunkt, nämlich 83°, besitzt wie der entsprechende hochschmelzende Orthokörper.

Es macht also den Eindruck, als ob in der Parareihe die hochschmelzende Modification fehlte und der wirklich vorhandene Körper der tiefschmelzenden Orthomodification entspricht.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{13}N_2O_3Cl$.

Procente: N 10.45.

Gef. » » 10.39.

s-Tribromdiazoniumbromid und Acetessigester,

Wird aus dem in Wasser gelösten Diazoniumbromid und Acetessigester erhalten. Der neue Körper scheidet sich bei der Reaction als ein bald erstarrendes Oel aus, welches nach dem Umkrystallisiren gelbe Nadeln bildet. Dieselben schmelzen zwischen 95—109° oder sogar 95—113°.

Durch fractionirte Krystallisation aus Ligoïn gelingt es jedoch, eine erste Fraction vom Schmp. 121—123° zu erhalten; dann folgen Fractionen vom Schmp. 117—121° u. s. w. Alle hochschmelzenden Producte gehen nach dem Schmelzen und Erstarren in ein solches, welches zwischen 95—109° schmilzt, über.

Der Körper von 121—123° stellt wohl die ziemlich reine hochschmelzende Modification dar, dagegen gelang es nicht, die tief schmelzende rein zu bekommen. Umkrystallisationen unter verschiedenen Bedingungen, Lösen des Körpers in Alkali und Ausfällen mit Kohlensäure oder Schwefelsäure führten nicht oder wenigstens nicht mit genügender Sicherheit zum Ziel.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{O}_3\text{Br}_3$.

Procente: Br 50.95.

Körper vom Schmp. 123°,	gef. » »	51.36.
» » » 95—109°,	» » »	51.06.

Ohne Isomere auffinden zu können sind noch unter anderen Körpern folgende untersucht resp. neu dargestellt worden:

m-Cl $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2\text{CH} \begin{array}{l} \text{COCH}_3 \\ \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$. Bildet dunkelgelbe, sehr spröde, wasserhelle Prismen. Aus Ligoïn umkrystallisirt, zeigen sie den Schmelzpunkt hauptsächlich zwischen 70—80°. Die erstarrte Schmelze oder das aus kochendem Alkohol umkrystallisirte Präparat schmilzt hauptsächlich zwischen 60—70°. Dies deutet wohl darauf hin, dass auch hier zwei leicht in einander übergehende Isomere vorliegen.

o-Br $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2\text{CH} \begin{array}{l} \text{COCH}_3 \\ \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$. Gelbe Nadeln vom Schmp. 65—70°.

o-NO₂ $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2\text{CH} \begin{array}{l} \text{COCH}_3 \\ \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$. Kleine goldglänzende Blättchen. Schmp. 85—95°.

p-NO₂ $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2\text{CH} \begin{array}{l} \text{COCH}_3 \\ \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$. Aus Alkohol gelbe Nadeln, welche bei 122—123° schmelzen.

o-Cl $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2\text{CH} \begin{array}{l} \text{NO}_2 \\ \text{CH}_3 \end{array}$. Aus Alkohol orangegelbe Blättchen, welche unter Zersetzung unscharf bei 112° schmelzen. Die alkalische

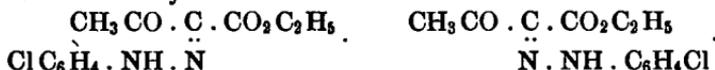
Lösung mit Kohlensäure oder Schwefelsäure gefällt giebt einen und denselben Körper.

Um nun diese Isomerieerscheinung zu deuten, kann man natürlich, wie E. v. Meyer bei den verwandten Körpern aus Cyanessigester gethan hat, sie im Sinne der Structurisomerie auffassen, z. B.:



Für die wahre Azoformel des direct entstandenen Körpers sollte nun eben die Bildungsweise sprechen.

Mit wenigstens demselben Rechte kann man sie aber wohl auch als stereoisomere Hydrazone betrachten.



Hierfür sprechen folgende Gründe:

1) dass niemals isomere Körper bei den symmetrisch gebauten Molekeln, nämlich bei den ganz ähnlichen Condensationsproducten von Malonitril¹⁾ und Malonsäure aufgefunden worden sind,

2) dass Diazoniumsalz nicht mit dem alkylirten Acetessigester oder Cyanessigester²⁾ reagirt,

3) dass endlich beide Isomeren genau dieselbe Farbe besitzen, was vielleicht nicht der Fall wäre, wenn die eine ein Hydrazon, die andere eine Diazoverbindung darstellte.

Würzburg. Laboratorium von Prof. Hantzsch.

354. Carl Kjellin: Ueber die Einwirkung von Brom auf β -Benzylhydroxylamine und die Constitution der Bisnitrosylbenzyle.

(Eingegangen am 11. August).

Gemeinschaftlich mit Kuylenstjerna³⁾ habe ich gezeigt, dass Brom und β -Benzylhydroxylamine unter gleichzeitiger Bildung von Bisnitrosylbenzylen und Oximen mit einander reagiren. Ich habe nun diese Reaction quantitativ verfolgt und, um zu erfahren, ob dieselbe nicht von der Verdünnung beeinflusst wird, Versuche bei verschiedenen Concentrationen ausgeführt.

Bei jedem Versuch kamen 1 bis 2 g Chlorhydrat von dem betreffenden Hydroxylamin zur Verwendung. Die wässrige Lösung

¹⁾ Schmidtman, diese Berichte 29, 1175.

²⁾ Siehe die citirte Abhandlung von Krückeberg.

³⁾ Diese Berichte 30, 1896.