

soweit meine Kenntnisse reichen, hat eine ihn und Andere befriedigende Erklärung für diese Formel auffinden können. Aber noch mehr, nicht allein mir, sondern auch einem unserer ersten Theoretiker, mit dem ich die Sache reiflich erwogen habe, ist es unerfindlich, wie bei Ausschluss von falschen Ansätzen und bei Anwendung der bisher allgemein anerkannten Gesetze des chemischen Gleichgewichtes die »Theorie« des Hrn. J. Traube zu der van't Hoff'schen Formel führen soll. Oder, wenn Hr. J. Traube etwa im Besitz eines neuen Gleichgewichtsgesetzes wäre, so hätte er uns dasselbe um so weniger vorenthalten sollen, als ja augenblicklich alle derartige Fragen im Mittelpunkt des wissenschaftlichen Interesses stehen.

Auf alle die übrigen Einwendungen einzugehen, die Hr. J. Traube in seiner Abhandlung gegen die Theorie der elektrolytischen Dissociation vorbringt, halte ich für überflüssig. Diese Einwendungen erweisen nur, dass Hr. J. Traube der neueren Entwicklung der Electrochemie nicht mit dem Verständniss gefolgt ist, das allein ihn berechtigen würde, über die Theorien dieser Disciplin zu urtheilen. Mir lag nur daran, dem Spuk, der mit der Associationsbypothese getrieben wird, einmal in's Angesicht zu leuchten. Ich hege keinen Zweifel darüber, dass für alle sachkundigen Fachgenossen diese ganze Hypothese der Association zwischen Gelöstem und Lösungsmittel in verdünnten Lösungen längst abgethan ist, und ich halte es daher auch für vollkommen überflüssig, in dieser Angelegenheit noch einmal öffentlich das Wort zu ergreifen.

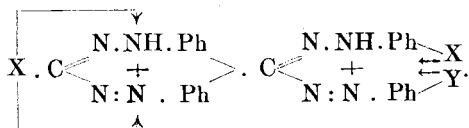
Berlin, November 1897.

525. Edgar Wedekind: Ueber die Oxydation der sich vom Acetyl, vom Benzoyl und vom Methan ableitenden Formazylverbindungen.

[Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium des Polytechnicums zu Riga.]

(Eingegangen am 11. December.)

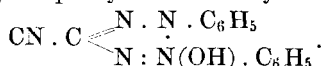
Gelegentlich einer noch nicht abgeschlossenen Untersuchung über den Einfluss von Substituenten auf den Gang der Ringschliessung von Formazylkörpern zu Tetrazoliumbasen ergab sich auffallender Weise, dass die Fernwirkung der am Formylkohlenstoff befindlichen Radicale z. Th. grösser ist, als der directe Einfluss der der Ringschlussstelle räumlich nahen Benzolsubstituenten:



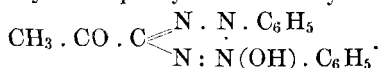
Um nun den graduellen Unterschied der zuerst genannten Radicale und damit ihre den verschiedenartigen Schwingungsbahnen entsprechende spezifische Hinderung zu erfahren, war es zunächst nothwendig zu wissen, ob in allen Fällen das normale Oxydationsproduct entsteht. Von den meisten bisher bekannt gewordenen Formazylkörpern ist dies bereits festgestellt, so von den Derivaten der Ameisensäure¹⁾ und ihren Estern²⁾, des Wasserstoffes³⁾, des Benzols⁴⁾ und des Diazobenzols⁵⁾; in dieser Richtung noch nicht untersucht waren die Formazylabkömmlinge des Cyans⁶⁾, des Acetyls⁷⁾, Benzoyls⁸⁾ und des Methans⁹⁾.

Die experimentelle Prüfung dieser Frage hat nun ergeben, dass auch hier, mit Ausnahme des zuletzt genannten Formazylmethans, die normalen Oxydationsproducte entstehen und zwar aus:

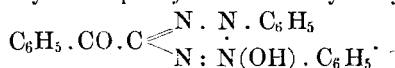
Formazyleyan \longrightarrow Cyandiphenyltetrazoliumhydroxyd,



Formazylmethylketon \longrightarrow Methylketodiphenyltetrazoliumhydroxyd,



Formazylyphenylketon \longrightarrow Phenylketodiphenyltetrazoliumhydroxyd,



Das Formazylmethan, $\text{CH}_3 \cdot \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagdown \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$, welches von den genannten vier Körpern der Oxydation die grössten Schwierigkeiten entgegengesetzt, liefert ein hochschmelzendes halogenhaltiges Ausweichproduct, von geringerem Stickstoffgehalt, als das normale Product; über seine Constitution lassen sich zur Zeit noch keine Angaben machen.

Das sogen. Formazyleyanid ist zuerst von Rothenburg¹⁰⁾ erhalten, aber nicht näher untersucht worden. Seine Bildung durch Einwirkung einer alkalischen Lösung von Cyanessigsäure auf 2 Mol. Diazoniumchlorid unter gleichzeitiger Verwandlung der einen Azogruppe in die Hydrazonconfiguration erfolgt mit derselben Leichtigkeit, wie die Gewinnung von Formazy lameisensäureester¹¹⁾ aus Acetessigester.

¹⁾ Diese Berichte **25**, 3201.

²⁾ Diese Berichte **25**, 3183.

³⁾ Diese Berichte **25**, 3186 und 3203.

⁴⁾ Diese Berichte **27**, 1690.

⁵⁾ Diese Berichte **25**, 3189 und 3205.

⁶⁾ Diese Berichte **27**, 689.

⁷⁾ Diese Berichte **25**, 3539.

⁸⁾ Diese Berichte **26**, 2787.

⁹⁾ Diese Berichte **27**, 154.

¹⁰⁾ Diese Berichte **27**, 689.

¹¹⁾ Diese Berichte **25**, 3183.

15 g Cyanessigsäureäthylester werden mit verdünnter Natronlauge verseift und bei 0° in eine vorsichtig alkalisch gemachte Diazolösung eingetragen, welche aus 24.6 g Anilin, 73.8 g rauchende Salzsäure und 54.6 g Natriumnitritlösung (1 : 2) bereitet ist. Der entstandene dunkelrothe Niederschlag, dessen Menge fast die doppelte des angewandten Cyanessigesters beträgt, wird gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt. Broncefarbige Blättchen, die nur in kaltem Aether, Ligroin und kaltem Alkohol schwerlöslich sind. Schmp. 158—159°. Die Lösung in conc. Schwefelsäure ist prachtvoll dunkelblau¹⁾, in den übrigen Lösungsmitteln tiefroth, Säuren wirken nicht verändernd.

Zur Oxydation werden 10 g Formazylcyan in möglichst wenig Chloroform gelöst und mit 11 g 26.3 procentiger alkoholischer Salzsäure versetzt, dann wird unter Kühlung salpetrige Säure eingeleitet, wobei sich das Reactionsproduct als dicker Brei in feinen, fast farblosen Nadelchen ausscheidet. Da dieselben an der Luft leicht verharzen, werden sie nach dem Filtriren sofort in Eisessig gelöst; man fügt Aether bis zur Trübung hinzu, erwärmt wieder bis zur Lösung und gewinnt so nach dem Erkalten farblose Nadeln, die zur Analyse nochmals aus Eisessig und Aceton-Aether umkrystallisirt werden.

$C_{14}H_{10}N_5Cl$. Ber. N 23.98; Gef. N 23.99.

Schmp. 265—267°. Löslich in warmem Alkohol und Eisessig, weniger in Aceton, schwerlöslich in Chloroform, Aether und Ligroin. Das Cyandiphenyltetrazoliumchlorid wird durch Kochen mit conc. Salzsäure verändert; ob es dabei vollständig zur Diphenyltetrazoliumchloridcarbonsäure²⁾ verseift wird, konnte nicht mit Sicherheit festgestellt werden. Die wässrige Lösung giebt charakteristische Fällungen mit Jodkaliumlösung, mit Platinchlorid, Goldchlorid u. s. w.; mit alkalischem Zinnchlorür wird Formazylcyan zurückgebildet, warme Alkalien reduciren ebenfalls spontan unter theilweiser Verseifung.

Die Leichtigkeit, mit der Formazylcyan aus Cyanessigester entsteht, legte den Gedanken nahe, ähnliche Synthesen mit anderen Derivaten der Essigsäure zu versuchen; namentlich Halogene an die Stelle des Cyans zu setzen, um so einen Vergleich zwischen den hindernden Einflüssen des Chlors, Broms, Jods und des Cyans möglich zu machen.

Der Versuch ergab, dass auch in diesen Fällen Reaction eintritt, aber in einer von der normalen abweichenden Weise, die die chemische Natur des Endproductes noch ganz unaufgeklärt liess:

Es wurden z. B. 25 g Bromessigsäure in überschüssiger Kalilauge

¹⁾ Die meisten Formazylkörper zeigen in conc. Schwefelsäure grünlich-blaue Farben, nur die nitrirten intensiv rothe.

²⁾ Das Verseifungsproduct schmilzt bei 258°, die Diphenyltetrazoliumchloridcarbonsäure nach P. Runge bei 256—257°.

gelöst und bei 0° in eine schwach alkalische Lösung von 2 Mol. Diazobenzolchlorid eingetragen, die aus 34.4 g Anilin, 103 g conc. Salzsäure und 76.3 g Natriumnitritlösung (1 : 2) bereitet ist. Nach einiger Zeit bildet sich ein hellbrauner Schaum, der unter starker Gasentwicklung emporsteigt, ausserdem hat sich nach 24 Stunden etwas schwarzbraunes Harz gebildet. Das getrocknete Product wird wiederholt aus Benzol und Ligroin umkrystallisirt und stellt ein gelb-braunes Pulver vom Schmp. 198—200° dar. Der Schmelzfluss und die Lösungen dieses Körpers sind aber intensiv braunroth gefärbt, löslich nur in Chloroform und Benzol, unlöslich in Aceton, Aether, Alkohol und Ligroin. Conc. Schwefelsäure und Salpetersäure lösen mit dunkelbrauner Farbe. Der Körper ist unlöslich in Alkalien und enthält kein Halogen mehr; die ausgeführten Analysen zeigen einen auffallend geringen Stickstoffgehalt.

Gef.: C 80.14, 80.94. H 5.61, 5.62. N 6.41, 6.43.

Da sich aus den Analysenwerthen keine Schlüsse ziehen liessen, wurde eine Molekulargewichtsbestimmung nach der Gefriermethode in Phenollösung ausgeführt:

Molekulargewicht: Gef. 241, 276, 241.

Aus den Atomquotienten: Ber. 221.

Aus diesen Zahlen leitet sich ein Körper von der empirischen Formel $C_{15}H_{11}NO$ ab.

Merkwürdig ist, dass das Einwirkungsproduct von Chloressigsäure, trotzdem es gleichfalls kein Halogen enthält, nicht identisch ist mit dem eben erwähnten; es schmilzt constant bei 177—178° und wird auf ähnliche Weise gewonnen; der Process scheint jedoch etwas anders zu verlaufen, wenn man beide Componenten in neutraler Lösung zusammenbringt und darauf wenig Alkali hinzugefügt: es bildete sich eine dunkle Substanz, die sich in conc. Schwefelsäure und in Chloroform mit rother Farbe löst.

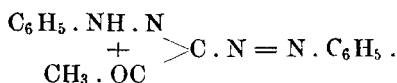
$C_{15}H_{11}NO$. Ber. C 81.31, H 5.73 pCt.

Gef. » 79.22, » 4.97 »

Die Einwirkung substituirtter Essigsäuren auf Diazoniumchloride soll eingehend studirt werden, um die Constitution der angeführten Verbindungen zu ermitteln.

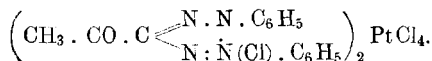
Die Oxydation des Formazylmethylketons verläuft in normaler Weise und ohne Beeinflussung der Gruppe $.CO.CH_3$, jedoch wirkt dieselbe dynamisch auf den Process so ein, dass die Hälfte des Materials der Oxydation sich entzieht; vielleicht ist in solchen unbegünstigten Gebilden eine theilweise räumliche Trennung¹⁾ der stickstoffhaltigen Gruppen anzunehmen, z. B.:

¹⁾ Das Cycloformazylmethylketon, welches an anderer Stelle beschrieben werden soll, erlaubt in Folge der vorhandenen Diphenylbindung eine solche Trennung nicht.



Das Reactionsproduct konnte weder als solches, noch als Jodid, sondern nur als schwer lösliches Chloroplatinat isolirt werden.

10 g Formazylmethylketon werden in wenig Chloroform gelöst, mit 13.5 g alkoholischer Salzsäure (15 proc.) versetzt und unter Kühlung mit einem kräftigen Strom salpetriger Säure behandelt, bis sich die schmutzig braunrothe Farbe der Lösung nicht mehr verändert. Dann wird in Wasser gegossen, das Chloroform und der Alkohol verdampft und der wässrigen Lösung die unoxydirten Schmierer durch mehrmaliges Ausschütteln mit Aether entzogen. Nach dem Filtriren wird noch etwas concentrirt und die klare Lösung mit Platinchlorid vollständig gefällt. Der gelblich-weiße Niederschlag ist nach gründlichem Auswaschen mit Wasser und nach dem Trocknen analysenrein. Er ist schwer löslich in allen Lösungsmitteln und färbt sich selbst nach dem Lösen in viel heissem Wasser dunkler. Bei 239° zersetzt er sich und schmilzt, nachdem er sich von 170° an dunkel gefärbt hat.



Ber. C 39.54, H 2.86, N 12.32, Pt 21.69 pCt.

Gef. » 39.02, » 3.12, » 12.29, » 21.39 »

Das Chloroplatinat löst sich in geschmolzenem Phenol.

Der oben erwähnte ätherische Extract wurde über Chlorcalcium getrocknet, verdampft und der Rückstand gewogen. Es ergab sich, dass ca. 50 pCt. Keton unoxydirt geblieben waren. Das Oxydationsverfahren mit Amylnitrit und Salzsäure zwecks Isolirung des Chlorids gab bei der Neigung desselben zum Verharzen keine besseren Resultate, jedoch wurde festgestellt, dass die wässrige Lösung des Chlorids mit essigsauerm Phenylhydrazin nach einiger Zeit einen gelb-orangen Niederschlag ausscheidet, womit der Nachweis der Ketongruppe geliefert ist. Das entstandene Hydrazon konnte nicht rein erhalten werden, da es sich beim Umkrystallisiren aus Alkohol spontan unter Rothfärbung reducirt. Der Zersetzungspunkt liegt zwischen 112—115°.

Das dem Formazylmethylketon analog gebaute Formazylphenylketon¹⁾, das aus Benzoylessigsäure und Diazoniumchlorid erhalten wird, zeigt wesentlich günstigere Eigenschaften: es setzt der Oxydation viel geringere Hindernisse entgegen und liefert ein prächtig krystallisirendes Product; diese Thatsache lässt sich vielleicht

¹⁾ Diese Berichte 26, 2787.

durch die Schwerbeweglichkeit des Phenylradicals erklären, im Gegensatz zu dem leicht beweglichen und hemmenden Methyl.

10 g Formazylphenylketon werden in Chloroform gelöst und mit einem Molekül alkoholischer Salzsäure versetzt. Nach dem Einleiten von salpetriger Säure bis zur fast vollständigen Entfärbung wird in Wasser gegossen, concentrirt, filtrirt und zur Trockne verdampft.

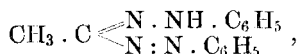
Das krystallinische Salz wird durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol-Aether gereinigt.

$C_{20}H_{14}N_4ClO$. Ber. N 15.44, gef. N 15.57 pCt.

Gelblich-weiße Prismen aus Alkohol vom Schmp. 220—225°. Die wässrige Lösung wird von Jodkalium, Platinchlorid u. s. w. gefällt und giebt mit essigsauerm Phenylhydrazin ein gelbliches Hydrazon, dass nach dem Filtriren und Trocknen rothbraun aussieht; es schmilzt zwischen 104—108° unter Zersetzung.

Das Phenylketodiphenyltetrazoliumchlorid ist leicht löslich in warmem Alkohol und Wasser, sowie in Eisessig, unlöslich in Aether und Ligroin.

Was endlich die Oxydation des Formazylmethans,



betrifft, so wurde zunächst versucht, die Darstellungsweise dieses in der Literatur¹⁾ undeutlich beschriebenen Körpers zu präcisiren.

20.4 g Brenztraubensäurephenylhydrazon werden in 400 ccm einer 3-procentigen Natriumcarbonatlösung aufgelöst und mit 40 g Natronlauge (1:3) versetzt, event. filtrirt, in einem Topf mit Eis gekühlt und langsam mit einer aus 13.6 g Anilin, 15.2 g Natriumnitritlösung (1:2) und 40 g conc. Salzsäure bereiteten Diazolösung versetzt. Der rothe Niederschlag wird schnell abgesogen und mit viel Eiswasser gewaschen. Das auf Thon getrocknete Product wird unter Vermeidung unnöthig starken Erhitzens aus wenig Alkohol umkrystallisirt. Schmp. 120—121°.

Zur Oxydation werden 10 g Formazylmethan in möglichst wenig Alkohol gelöst und unter Zusatz der nöthigen Menge alkoholischer Salzsäure mit gasförmiger salpetriger Säure behandelt. Kühlt man gut und lässt den Gasstrom nicht zu lebhaft gehen, so fallen bald hellorange gefärbte Krystalle aus, die nach dem Absaugen in Aceton oder Eisessig gelöst und mit Wasser gefällt werden. Der Körper enthält Chlor, verhält sich aber nicht wie das Salz einer Base, denn er wird aus Chloroformlösung durch Aether nicht gefällt und durch Behandeln mit warmen Alkalien nicht verändert. Seine Zusammen-

¹⁾ Diese Berichte 27, 154.

setzung entspricht in Folge dessen auch nicht dem Chloride eines normalen Oxydationsproductes, wie folgende Zahlen darthun:

$C_{14}H_{13}N_4Cl$. Ber. C 61.76, H 4.77, N 20.59 pCt.

Gef. » 42.36, » 3.64, » 12.47, 12.64 pCt.

Schmp. 232°. Löslich in Aceton, Chloroform und Eisessig, unlöslich in Wasser und beständig gegen Alkalien, zeigt nicht die Formazylreaction, d. h. durch Ammoniak und Schwefelammon tritt nicht Rothfärbung und Rückbildung von Formazylmethan ein.

Dem eben Dargelegten zu Folge und auf Grund früherer Beobachtungen erleiden demnach in der Formazylklasse die Derivate folgender Radicale die normale Oxydation:

H, COOH, COOR, C_6H_5 , $N:NC_6H_5$, $CO \cdot CH_3$, $CO \cdot C_6H_5$, CN.

Die weitere Aufgabe soll sein, diese Atomgruppierungen nach dem Grade ihrer hemmenden Wirkung, d. h. nach der Art ihrer Schwingungsbahnen zu vergleichen.

526. Frédéric Reverdin: Ueber die Wanderung des Jodatomes bei der Nitrirung von aromatischen Jodderivaten.

[III. Mittheilung, bearbeitet mit K. Käcer.]

(Eingegangen am 13. December.)

Nachdem in den früheren Mittheilungen¹⁾ gezeigt wurde, dass bei der Nitrirung von Parajodanisol und Parajodphenetol eine Umlagerung des Jodatomes aus der ursprünglichen Stellung 4, welche es in diesen Derivaten einnimmt, in die Stellung 2 stattfindet, fanden wir es interessant, in dieser Richtung auch die Nitrirung anderer Jodderivate zu untersuchen; zunächst die Einwirkung von Salpetersäure auf Ortho- und Para-Jodtoluol.

Vom *o*-Jodtoluol kennt man nur ein einziges Mononitroderivat vom Schmp. 103–104°, welches Beilstein und Kuhlberg²⁾ durch directes Nitriren des *o*-Jodtoluols mittels rauchender Salpetersäure erhielten, dessen Constitution aber bisher nicht bestimmt wurde. Die beiden theoretisch möglichen Mononitroderivate des *p*-Jodtoluols sind zwar bekannt, dieselben wurden jedoch aus den entsprechenden Nitrotoluidinen durch Ersatz der Amidogruppe gegen Jod dargestellt.

Eines derselben vom Schmp. 60.5–61° ist von Heynemann³⁾ beschrieben worden und entspricht der Constitutionsformel I, das

¹⁾ Diese Berichte 29, 997, 2595.

²⁾ Ann. d. Chem. 158, 347.

³⁾ Ann. d. Chem. 158, 347.