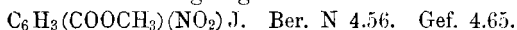


aus einem Gemisch von Benzol mit Ligroin oder aus Methylalkohol in gelben rhombischen Täfelchen vom Schmp. 103.5° krystallisirt.

Die Stickstoffbestimmung ergab:



Die Verschiedenheit der Krystallform und der Schmelzpunkte der beiden Mononitroderivate, welche wir soeben beschrieben haben, beweist offenbar, dass bei der Nitrirung des *p*-Jodbenzoësäuremethylesters keine Umlagerung des Jodatoms stattgefunden hat, wie dieselbe früher bei der Nitrirung von *p*-Jodanisol und *p*-Jodphenetol constatirt wurde. Wie die bisherigen Untersuchungen, deren Fortsetzung wir in Aussicht nehmen, gezeigt haben, steht dieser merkwürdige Fall ganz vereinzelt da.

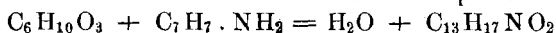
Genf, 11. December 1897.

527. A. Hantzsch und E. v. Hornbostel: Zur Isomerie der Anile und Hydrazone.

[Mittheilung aus dem chem. Institut der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 11. December.)

Durch Einwirkung von Benzylamin auf Acetessigester entstehen, wie von R. Möhlau und v. Hornbostel¹⁾ gefunden wurde, eigenthümlicher Weise zwei sehr leicht in einander umwandelbare Isomere. Dieselben werden unter Wasseraustritt nach der empirischen Gleichung



gebildet, und stehen in folgender Beziehung:

a) Primär gebildetes α -Derivat, Schmp. 79–80°, schwer löslich, beim Schmelzen übergehend in:

β) Secundär gebildetes β -Derivat, Schmp. 21–21.5°, leicht löslich, am Licht langsam wieder in das α -Derivat übergehend.

Für die Erklärung dieser Isomerie wären drei Möglichkeiten vorhanden:

1. Structurisomerie (real gemachte Tautomerie).

a) $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{NH} \cdot \text{C}_7\text{H}_7) : \text{CH} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$ Benzylamidocrotonester.

b) $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(: \text{NC}_7\text{H}_7) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$ Benzylimidobutterester.

2. Stereoisomerie des Kohlenstoffs; weil die Verbindung der Formel 1a als Aethylenderivat in der *Cis*- und *Trans*-Configuration auftreten könnte.

3. Stereoisomerie des Stickstoffs; weil die Verbindung der Formel 1b als Kohlenstickstoffderivat (Anil, Schiff'sche Base) in der *Syn*- und *Anti*-Configuration auftreten könnte.

¹⁾ Diese Berichte 27, 3376.

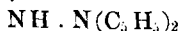
In der Eingangs citirten Arbeit wird die Auffassung (2) bevorzugt; jedoch sind gerade nach den inzwischen erschienenen Arbeiten über Structurisomerie zwischen Ketonen und Enolen sowie über Stereoisomerie von Stickstoffverbindungen die beiden anderen Möglichkeiten mindestens ebenso berechtigt.

Wir haben nun diese Frage der Entscheidung näher zu bringen versucht, wenn auch nur theilweise mit positivem Resultat.

Zuerst haben wir das Verhalten der zwei Isomeren nochmals genau verglichen; indess zeigten sie sich in allen Punkten gleichartig, namentlich gaben sie mit Eisenchlorid ein und dieselbe rothe Färbung, und mit Phenylisocyanat überhaupt keine Reaction. Sodann wurden, da Benzylamin einerseits und Acetessigester andererseits für das Zustandekommen isomerer Condensationsproducte besonders geeignete Componenten zu sein schienen, noch andere analoge Condensationsproducte auf Isomerie untersucht, also erstens solche von Benzylamin mit anderen Ketonen (Benzoylessigester) resp. Ketonchloriden, und zweitens solche von Acetessigester mit anderen Basen, namentlich mit Diphenylhydrazin. Die erste Versuchsreihe (Benzylamin-Acetessigester-ähnliche Ketone) ergab allerdings leider keine weitere Isomerien, ja bei Anwendung dialkylierter Acetessigester nicht einmal analoge Condensationsproducte. Dieses negative Ergebniss ist indess, wie hervorgehoben werden möge, nicht gegen die Erklärungsmöglichkeit (1), d. i. gegen die Formel vom Crotonsäuretypus, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{NH} \cdot \text{C}_7\text{H}_7) : \text{CH} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$ geltend zu machen, zumal auch umgekehrt Aethylbenzylamin mit Acetessigester sich nicht condensirt und Piperidin nur sehr schwierig reagirt; denn diese Thatsache könnte man ebenso gut zu Gunsten des Crotonsäuretypus deuten. Man wird vielmehr diese Indifferenz hier in beiden Fällen der Reactionshemmung durch die Alkoholradicale zuzuschreiben haben, wie denn auch bekanntlich Dialkylamine mit Acetessigester viel träger reagiren, als Monalkylamine.

Dagegen konnten nach dem zweiten Verfahren, nämlich aus Acetessigester und Diphenylhydrazin zwei Isomere erhalten werden, die sich ganz ähnlich, wie die oben beschriebenen Körper, namentlich auch hinsichtlich der gegenseitigen Uebergänge verhalten.

Die Isomerie der Condensationsproducte aus Acetessigester und Diphenylhydrazin spricht aber nach meiner Ansicht nicht für die beiden isomeren Producten aus Acetessigäther und Benzylamin zuertheilte Structurformel als Benzylamidocrotonsäureester, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{NH} \cdot \text{C}_7\text{H}_7) : \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ und deren Unterscheidung als geometrisch isomere Aethylenkörper. Denn wenn man diese Auffassung auf die beiden isomeren Diphenylhydrazin-Derivate übertragen wollte, so würden beide der Formel $\text{CH}_3 \cdot \text{C} : \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ entsprechen, also keines



ein echtes Hydrazon, $\text{CH}_3 \cdot \text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$, sein. Daraus würde
 $\ddot{\text{N}} \cdot \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$

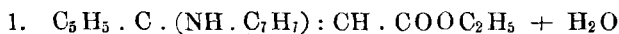
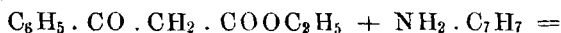
folgen, dass die Einwirkung von Hydrazinen auf Ketone überhaupt nicht zu echten Hydrazonen zu führen brauche — zu welcher Annahme zum mindesten wohl keine Veranlassung vorliegt.

Somit dürften zur Erklärung der zwei Isomeriepaare (Acetessigester + Benzylamin und Acetessigester + Diphenylhydrazin) wohl eher die Fälle (1) und (3), als der Fall (2) heranzuziehen sein. Für Fall (1), — Annahme von Structurisomerie — ist geltend zu machen, dass gerade in der leichten wechselseitigen Ueberführbarkeit der zwei Isomeren eine Analogie zu dem ähnlichen Verhalten der neuerdings entdeckten, structurisomeren Ketone und Enole hervortritt. Für Fall (3) — Annahme von geometrischer Isomerie des Stickstoffs — ist das Gleiche anzuführen, und namentlich auch auf die bereits nachgewiesene Existenz stereoisomerer Hydrazone (auch Diphenylhydrazone) hinzuweisen. Ich möchte dieser letzteren Auffassung deshalb vorläufig den Vorzug geben, ohne jedoch deshalb das Vorhandensein von Structurisomerie für unwahrscheinlich zu halten ¹⁾.

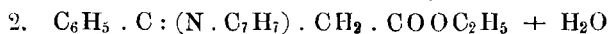
Benzylamin und Benzoylessigester.

Benzoylessigester reagirt nicht, wie Acetessigester mit der gleichmolekularen Menge des Amins schon bei gewöhnlicher Temperatur, (bezw. sogar im Kältegemisch) unter Wasser-Abscheidung.

Die Reaction, welche entweder zum Benzylamido-Zimmtsäureäthylester,



oder zum Benzylimidohydrozimmtsäureäthylester,



führen konnte, tritt erst beim anhaltenden Digeriren auf dem Wasserbade ein. Das nach dem Erkalten erstarrte Reactionsproduct liefert beim Krystallisiren aus Alkohol lange Nadeln vom Schmp. 68°.

Das Condensationsproduct ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Lignoïn, unlöslich in Wasser.

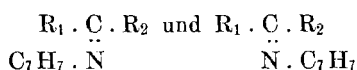
$\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{NO}_2$. Ber. C 76.86, H 6.76.

Gef. » 76.33, » 6.58.

¹⁾ Für Structurisomerie könnte auch die von Brühl ermittelte Verschiedenheit der Molekular-Refraction der isomeren Benzylamin-Acetessigester angeführt werden (Zeitschr. phys. Chem. 22, 394), deren Entdeckung daselbst übrigens irrthümlich Hantzsch, und nicht Möhlau, zugeschrieben wird. Jedoch haben gerade die letzten Publicationen Brühl's gezeigt, dass die Spectrochemie des Stickstoffs so complicirt ist, dass bestimmte Schlüsse aus der Molekular-Refraction auf die Constitution schwerlich gezogen werden können.

Die Versuche zur Darstellung der isomeren Form waren erfolglos, da unter allen Bedingungen, unter denen sich die zwei isomeren Benzylamin-Acetessigester in einander verwandeln liessen, der Benzylamin-Benzoylessigester stets in derselben Form vom Schmp. 68° intact blieb. Auch durch Anlagerung von Salzsäuregas in absolut ätherischer Lösung wurde zwar ein festes Chlorhydrat erhalten, allein dasselbe regenerirte durch Eintragen in Sodalösung die ursprüngliche Verbindung. — Bemerkenswerth ist jedoch, dass Benzylamin-Benzoylessigester (Schmp. 68°) tiefer schmilzt, als die hochschmelzende, stabile Form des Benzylamin-Acetessigesters (Schmp. $79-80^{\circ}$). Es wird danach wahrscheinlich, dass das nur in einer Form bekannte Benzoylessigester-Derivat der tiefschmelzenden, labilen Modification des Acetessigester-Derivates entspricht, dass also hier umgekehrt die hochschmelzende Form so labil ist, dass sie nicht isolirt werden konnte.

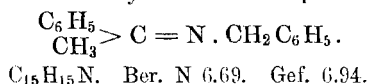
Die Möglichkeit, dass bei der Condensation von Benzylamin mit Ketonen oder Ketonchloriden die zwei stereoisomeren Formen



aufzutreten könnten, veranlasste die folgenden Versuche, die freilich in diesem Punkte auch kein Ergebniss lieferten.

Benzylamin und Acetophenon

reagiren in gleichmolekularen Mengen erst nach längerem Erwärmen am Rückflusskühler. Das in grossen Tropfen abgeschiedene Wasser wurde durch geglühte Potasche, geringe Mengen unangegriffenen Benzylamins durch Einleiten von Kohlendioxyd entfernt. Das filtrirte röthlichgelbe Oel scheidet erst nach längerem Stehen grosse Tafeln ab, die sich aus verdünntem Alkohol umkrystallisiren lassen und bei $43-44^{\circ}$ schmelzen. Das Condensationsproduct war zu Folge der Analyse das erwartete Benzylimidoacetophenon,



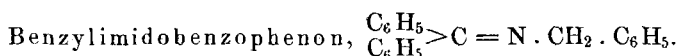
Die dicke ölige Mutterlauge dieses an sich schon schwer erstarrenden Körpers liess sich nicht zur Krystallisation bringen; es musste daher unentschieden bleiben, ob sie ein zweites Isomeres enthält; jedenfalls war ein solches nicht isolirbar.

Da aber nach den bei den Oximen gemachten Erfahrungen auch das Acetophenonderivat (Methylphenylketoxim) nur in einer Form, wohl aber die asymmetrisch constituirten Benzophenonoxime



in 2 Formen bestehen, liessen sich auch für die analogen Benzylamin-derivate substituirt Benzophenone günstigere Chancen für die

Existenz zweier Isomerer erwarten. Jedoch wurde vor diesen Versuchen das Verhalten des einfachen Benzophenons studirt, um die Reactionsbedingungen und Eigenschaften der Reactionsproducte kennen zu lernen. Benzophenon vereinigt sich mit Benzylamin nur sehr schwer und unvollständig, selbst im Druckrohr bei höherer Temperatur. Es musste daher zu dem reactionsfähigeren Ketonchlorid gegriffen werden. — 1 Mol. Benzophenonchlorid (vom Sdp. 193^o bei 30 mm Druck) wurde mit etwas mehr, als 3 Mol. Benzylamin vorsichtig auf dem Wasserbade bei Abschluss von Feuchtigkeit erwärmt, bis sich eine Probe der mit Chloroform verdünnten Mischung nicht mehr durch Abscheidung von Benzylaminchlorhydrat trübte. Dann wurde mit absolutem Aether verdünnt, filtrirt, und der geringe Ueberschuss der Base durch Einleiten von Kohlendioxyd als Carbonat niedergeschlagen. Beim Verdunsten des Filtrats krystallisirte alsdann langsam das



Es bildet kleine Krystalle vom Schmp. 64^o, ist sehr leicht löslich in absolutem Alkohol und Aether, weniger löslich in Benzol und Ligroin.

C₂₀H₁₇N. Ber. C 88.88, H 6.27, N 5.17.
Gef. » 88.34, » 6.04, » 5.66.

Durch Erwärmen mit Alkalien oder mit verdünnter Säure wird es sehr rasch in die beiden Componenten, Benzophenon und Benzylamin, gespalten.

Anisylphenylketonchlorid und Benzylamin.

Die Vermuthung, dass sich aus diesem Ketonchlorid, welches mit Phenyl- und Diphenyl-Hydrazin zwei stereoisomere Hydrazone¹⁾ liefert, auch mit Benzylamin zwei stereoisomere Anile erhalten liessen, konnte deshalb leider nicht zur Gewissheit gemacht werden, weil das, in der soeben besprochenen Weise erhaltene, ölige Reactionsproduct trotz aller Bemühungen nicht zum Erstarren gebracht werden konnte. Nur könnte man gerade in diesem Umstande eine Andeutung für das Vorhandensein eines Gemisches zweier Isomeren sehen, zumal das Anisylphenylketon, sein Chlorid und alle seine einheitlichen Derivate höher schmelzen und besser krystallisiren, als das Benzophenon und dessen entsprechende Abkömmlinge.

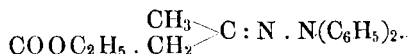
So sollte man mit Rücksicht auf den Schmp. 64^o des aus dem öligen Benzophenonchlorid erhältlichen Benzylimidobenzophenons auch erwarten, dass durch die entsprechende Reaction mit festem Anisylphenylketonchlorid (vom Schmp. 54^o) auch feste, ziemlich hochschmel-

¹⁾ Hantzsch und Overton, diese Berichte 26, 9 u. 18.

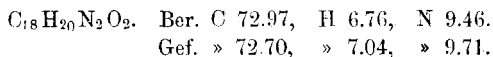
zende Producte gebildet werden sollten. Vielleicht liegt also ein niedrig schmelzendes und wegen der grossen Aehnlichkeit der Stereoisomeren untrennbares Gemisch der beiden Formen vor.

Acetessigester und Diphenylhydrazin

condensiren sich, am besten in alkoholischer Lösung, schon bei gewöhnlicher Temperatur sehr glatt zu dem Hydrazon



Das primär ausgeschiedene α -Derivat bildet weisse Krystalle, welche, auch nach beliebig oft wiederholtem Umkrystallisiren, aus nachher anzugebendem Grunde stets unscharf zwischen 120—135° schmelzen, sich durch grosse Schwerlöslichkeit in allen Lösungsmitteln, auch in heissem Alkohol, Aether und Benzol auszeichnen, und nur von warmem Chloroform, Aceton und Essigester merklich aufgenommen werden. Aus diesen Lösungen wird es durch Ligroïn nahezu vollständig wieder gefällt.

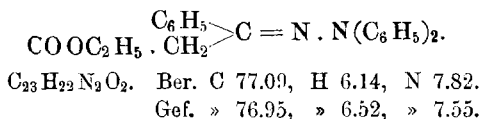


Das secundäre β -Derivat bildet sich beim Erwärmen des primären Hydrazons. Wie schon erwähnt, schmilzt letzteres unscharf zwischen 120—135°. Sowie es völlig geschmolzen ist, erstarrt es beim Erkalten nicht mehr, und zwar nicht einmal im Kältegemisch bezw. durch Berührung mit dem festen, ursprünglichen Körper. Dieses verflüssigte Product ist ferner, wie durch genaue Wägung festgestellt wurde, trotz seiner deutlich ausgesprochenen Gelbfärbung beim Schmelzen, aus dem α -Derivat ohne jede Gewichtsabnahme hervorgegangen, sodass auf eine Analyse verzichtet werden konnte, und die Abwesenheit von Verunreinigungen damit erwiesen war. Dieses Oel unterscheidet sich ferner sehr scharf vom ursprünglichen, sehr schwer löslichen Körper durch seine Leichtlöslichkeit fast in allen Lösungsmitteln, selbstverständlich mit Ausnahme von Wasser, und auch mit Ausnahme von Ligroïn. Denn es mischt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur sogar in den Flüssigkeiten, in denen das α -Derivat fast unlöslich ist, kurz, man trifft ganz ähnliche Verhältnisse, wie bei den zwei Condensations-Producten aus Acetessigester und Benzylamin. Auch hier wandelt sich die durch Erhitzen gebildete, flüssige, bezw. niedrig schmelzende, bei hoher Temperatur stabile Form bei gewöhnlicher Temperatur wieder langsam in den ursprünglichen hochschmelzenden Körper um, denn beim längeren Stehen der β -Modification an sich, oder auch in Lösung, scheiden sich allmählich wieder die Krystalle der α -Modification ab.

Benzoylessigester und Diphenylhydrazin

ergeben in alkoholischer Lösung anfangs ein gelbes, dickes, mit Alkohol schwer mischbares Oel, das im Exsiccator zu grossen prismatischen Krystallen vom Schmp. 109—110° erstarrt. Dieselben sind ein

Diphenylhydrazon des Benzoylessigsäureäthylesters,



Allein beim Erhitzen bleibt diese Substanz, wie schon durch ihren scharfen und stets constant bleibenden Schmelzpunkt angedeutet wird, völlig intact; auch durch Eintragen des durch Salzsäuregas in Benzollösung erzeugten Chlorhydrates in Sodalösung wurde sofort der ursprüngliche feste Körper regenerirt. Dieses nur in einer Form bekannte Diphenylhydrazon des Benzoylessigesters besitzt aber auffallender Weise nicht nur einen tieferen Schmelzpunkt, als das primäre α -Diphenylhydrazon des Acetessigesters, sondern unterscheidet sich von letzterem, sehr schwer löslichen Körper, auch durch grössere Löslichkeit in Alkohol, Benzol u. s. w.

Es wird danach auch hier, wie für die entsprechenden Condensationsproducte mit Benzylamin, wahrscheinlich, dass die nur in einer Modification erhältlichen, also einzig stabilen Diphenylhydrazin-Derivate des Benzoylessigesters nicht den hochschmelzenden, schwer löslichen α -Formen, sondern den tiefschmelzenden, bezw. flüssigen und leicht löslichen β -Formen des Acetessigesters analog configurirt sind.

528. Emil Fischer: Ueber die Tetramethylharnsäure.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 13. December.)

Die leichte Gewinnung der Tetramethylharnsäure durch Methylierung der Harnsäure auf nassem Wege hat mich veranlasst, die Eigenschaften und Metamorphosen dieser schönen Verbindung genauer zu untersuchen, als es früher mit der geringen, mir zu Gebote stehenden Menge möglich war¹⁾. Der älteren Beschreibung der Säure habe ich Folgendes zuzufügen.

Der Schmelzpunkt liegt bei 223° (corr. 228°), der Geschmack ist stark bitter. Sie löst sich in etwas weniger, als 3 Theilen siedendem Wasser und in ungefähr 27 Theilen kochendem absolutem Alkohol.

¹⁾ Diese Berichte 17, 1784.