

aber diese Derivate um so weniger Vorzüge, als sie ebenfalls im Blute schwer löslich sind.

Ich möchte auch an dieser Stelle den Herren Prof. Kobert und Prof. Gottlieb für ihre Gefälligkeit meinen verbindlichsten Dank aussprechen.

Bei dem chemischen Theile der vorstehenden Versuche haben mir die Herren Dr. J. Reichel und Dr. G. van Oordt, sowie Frl. Magister Signe M. Malmgren in dankenswerther Weise assistirt.

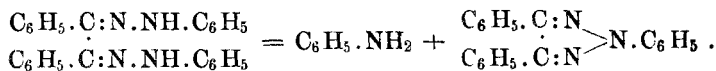
Heidelberg, October 1902.

583. Heinrich Biltz und Rudolf Weiss: Ueber die Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf einige Osazone (Osotriazolbildung).

(Eingegangen am 14. October 1902.)

In der Luftoxydation einer verdünnt-alkoholischen, alkalischen Lösung von aromatischen Aldehydbenzylohydrazonen hatte der Eine von uns eine geeignete Darstellungsmethode¹⁾ der entsprechenden α -Diketonosazone gefunden; aus dem Benzaldehydphenylhydrazon entstand so z. B. Benzil- α -osazon, das sich leicht in die β -Form überführen liess. Die gewonnenen Osazone waren mit Essigsäureanhydrid mit und ohne Natriumacetatzusatz behandelt worden, wobei eine grössere Reihe von Acetaten, die zur Charakterisirung der Osazone erwünscht waren, erhalten wurden.

Bei der Acetylirung des Benzil- β -osazons war neben dem Monoacetate ein leichter lösliches Nebenproduct²⁾ erhalten worden, das bei 122° schmolz und als Triphenylosotriazol erkannt wurde. Es ist aus dem Osazone offenbar durch Abspaltung von Anilin entstanden:



Zur Feststellung, ob diese Reaction sich zu bequemer Darstellung von Osotriazolen verwenden liesse, haben wir uns vereinigt.

Triphenylosotriazol.

Benzil- β -osazon kann so gut wie quantitativ in Triphenylosotriazol übergeführt werden. Man erhitzt das Osazon mit der dreifachen Gewichtsmenge Essigsäureanhydrid während sieben bis acht Stunden im geschlossenen Rohre auf 135°; eine Erhöhung der Temperatur über

¹⁾ H. Biltz, Ann. d. Chem. 305, 165 [1899].

²⁾ H. Biltz, Ann. d. Chem. 305, 179 [1899].

140° ist zu vermeiden, da sie die Ausbeute unter Bildung schmieriger Nebenproducte herabdrückt. Der Rohrinhalt wird mit Wasser versetzt und das bald zu einem Krystallkuchen erstarrende Roh-Osotriazol aus Alkohol unter Zusatz von etwas Thierkohle krystallisirt. Die so erhaltenen Krystalle haben meist eine hellgraue Farbe, die man durch Destilliren und erneutes Krystallisiren entfernt. Aus 6 g Osazon wurden je 4.8 g Osotriazol erhalten. Das Triphenylosotriazol schmolz bei 122°. Aus dem wässrigen Filtrate vom Roh-Triphenylosotriazol liess sich nach Neutralisation mit Natriumcarbonat das abgespaltene Anilin als Acetanilid durch Ausäthern leicht isoliren und identificiren. Von dem somit in reichlicherer Menge zur Verfügung stehenden Triphenylosotriazol wurden einige Derivate dargestellt.

Tribrom-triphenylosotriazol.

Eine Lösung von 1 g Triphenylosotriazol in etwa 5 g Chloroform wurde mit etwa 2 g Brom versetzt; nach kurzem Stehen machte sich das Beginnen einer Bromwasserstoffentwicklung bemerkbar. Nach etwa fünfzehn Stunden wurde die Lösung auf einem mässig warmen Wasserbade langsam eingedampft und der schwach bräunliche Rückstand aus Benzol unter Zusatz von etwas Alkohol krystallisirt. Es entstanden weisse, schöne Krystallnadelchen, die bei 193 — 194° schmolzen. Der Körper ist in Chloroform sehr leicht, in Benzol leicht löslich; in Alkohol ist er sehr schwer löslich.

0.1371 g Sbst.: 0.1462 g AgBr. — 0.3554 g Sbst.: 0.3782 g AgBr.

$C_{20}H_{12}N_3Br_3$. Ber. Br 44.9. Gef. Br 45.4, 45.3.

Mononitro-triphenylosotriazol.

Eine Lösung von 2 g Triphenylosotriazol in 100—150 g wasserfreier Essigsäure wurde mit 6 g wasserfreier Salpetersäure versetzt und eine Stunde gekocht. Auf Wasserzusatz fielen voluminöse Flocken aus, die auf dem Wasserbade getrocknet und aus wenig Eisessig ohne Wasserzusatz langsam krystallisirt wurden. Dabei erhielten wir derbere Krystalle, meist Rhomboëder und Verwachsungsformen. Auch aus einer reichlicheren Menge Alkohol, in der sich das Nitroproduct langsam löst, krystallisirte es nach starkem Einengen der Lösung gut aus und zwar als ein Gemisch feiner, langer, fast farbloser Nadelchen und der eben erwähnten, derberen, gelblichen Rhomboëder. Beide Krystalle waren stofflich identisch und liessen sich durch erneutes Krystallisiren in einander überführen. Sie schmolzen bei 160—162°.

0.3458 g Sbst.: 0.8866 g CO_2 , 0.1308 g H_2O .

$C_{20}H_{14}N_4O_2$. Ber. C 70.1, H 4.1.

Gef. » 69.9, » 4.2.

Das Mononitrotriphenylosotriazol ist in Eisessig sehr leicht löslich, namentlich in warmem; in kochendem Alkohol ist es schwer und langsam löslich; im Aether ist es so gut wie unlöslich.

Trinitro-triphenylosotriazol.

Je ein Gramm Triphenylosotriazol wurde allmählich in kleinen Portionen und unter Kühlung in etwa 20–30 g eines Gemisches von 3 Gewichtstheilen concentrirter Schwefelsäure und 2 Gewichtstheilen concentrirter Salpetersäure unter starkem Umrühren eingetragen. Die Nitrirung ging sofort vor sich. Nach kurzem Stehen wurde in Wasser gegossen und das Säuregemisch von dem zuerst halbfesten und langsam erstarrenden Reactionsproducte abgegossen. Dieses wurde mit Aether durchgeknetet, gewaschen und aus wasserfreier Essigsäure krystallisirt. Kleine Antheile feiner, spiessiger Nadelchen wurden durch Schlemmen entfernt und die zurückbleibenden, derberen Krystalle umkrystallisirt, ev. noch einmal durch Schlemmen weiter gereinigt und wieder umkrystallisirt, bis ein einheitliches Material vorlag, das bei 285–286° schmolz.

0.1157 g Sbst.: 19.4 ccm N (16°, 752 mm).

$C_{20}H_{12}N_6O_6$. Ber. N 19.5. Gef. N 19.4.

Benzil-mononitrophenylhydrazon und Benzil-nitroosazon.

Benzilnitroosazon ist von Hyde¹⁾ durch halbstündiges Kochen einer essigsäuren Lösung berechneter Mengen Benzil und *p*-Nitrophenylhydrazin erhalten worden. Bei unseren Versuchen erwies es sich zweckmässig, um nicht eine gar zu geringe Ausbeute zu bekommen, einen Ueberschuss an *p*-Nitrophenylhydrazin zu verwenden und etwa drei Stunden zu kochen. Anderenfalls wird statt des schwer löslichen Osazons hauptsächlich das leichter lösliche Benzilmononitrophenylhydrazon erhalten, das sich durch Auskochen des mit Wasser ausgefallten Rohproducts mit wasserfreier Essigsäure leicht von dem schwer löslichen Osazon trennen lässt. Es krystallisirte aus Eisessig in schmalen, flachen Prismen von Dunkelorangefarbe, die bei 192–193° schmolzen. Durch Kochen seiner Eisessiglösung mit *p*-Nitrophenylhydrazin wurde es in das Nitroosazon übergeführt.

0.1838 g Sbst.: 0.4637 g CO₂, 0.0710 g H₂O. — 0.2485 g Sbst.: 26.2 ccm N (22°, 759 mm).

$C_{20}H_{15}N_3O_3$. Ber. C 69.5, H 4.4, N 12.2.

Gef. » 68.8, » 4.3, » 12.3.

Das Benzilmononitrophenylhydrazon löst sich, ebenso wie das Benzilnitroosazon, in alkoholischer Kaliumhydroxydlösung zu einer tief-

¹⁾ E. Hyde, diese Berichte 32, 1815 [1899].

rothviolett Lösung; Benzaldehyd-*p*-nitrophenylhydrazon giebt dabei eine violettstichig-rothe Lösung, etwa wie die Alkalimetallsalzlösung des Phenolphthaleins.

Acetylierung des Benzil-nitroosazons.

Benzil-*p*-nitroosazon wurde bei mehrstündigem Kochen mit Essigsäureanhydrid nicht wesentlich verändert. Wurde es aber mit der gleichen Gewichtsmenge Kaliumacetat und der acht- bis zehnfachen Menge Essigsäureanhydrid zum Kochen erhitzt, so trat nach etwa fünfzehn Minuten Lösung ein. Nach sechsstündigem Kochen wurde die Lösung mit Wasser versetzt und das ausgefällte Reactionsproduct aus wenig wasserfreier Essigsäure krystallisirt. Beim fractionirten Krystallisiren wurden wesentlich zwei Körper erhalten, die bei 244° und bei etwa 160° schmolzen. Sie wurden aus viel Alkohol umkrystallisirt, in welchem sie sich nur langsam lösten, und wenn nöthig noch einmal umkrystallisirt, bis sie rein waren. Weitere Versuche zeigten, dass bei kürzerer Einwirkung des Acetylungsgemisches auf Benzilnitroosazon wesentlich der höher schmelzende Körper entsteht.

Der Körper vom Schmp. 160° erwies sich nun bei näherer Untersuchung als Mononitrotriphenylosotriazol, während der bei 244° schmelzende Körper ein Diacetat des Osazons war.

Bequemer als in der oben angegebenen Art erhält man das Nitrotriphenylosotriazol durch Erhitzen von je 1 g Benzilnitroosazon mit 10 g Essigsäureanhydrid im Rohr auf 195—200° während 6—8 Stunden. Hierbei bildet sich nur wenig des Acetats, das durch Krystallisation nunmehr leicht entfernt werden kann. Die Reinheit des Nitroosotriazols erkennt man daran, dass es mit alkoholischer Kaliumhydroxydlösung sich nicht färbt. Das so dargestellte Mononitrotriphenylosotriazol war in seiner Löslichkeit, Krystallform, Schmelzpunkt gleich dem aus Triphenylosotriazol durch Nitriren erhaltenen Präparate. Ein Gemisch beider zeigte denselben Schmelzpunkt wie jedes für sich.

Durch diese Darstellung des Mononitrotriphenylosotriazols ist die Stellung der Nitrogruppe festgelegt. Letztere befindet sich in Parastellung zu dem an Stickstoff gebundenen Benzolkohlenstoffatom.



0.1381 g Subst.: 19.5 ccm N (20°, 764 mm).

$\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_2$. Ber. N 16.4. Gef. N 16.3.

Diacytyl-benzilnitroosazon.

Die Diacytylverbindung erhält man bequemer als nach der beschriebenen Methode durch achtstündiges Erhitzen von 1 g Benzilnitroosazon mit 10 g Essigsäureanhydrid im Rohr auf 140—145°. Sie ist in wasserfreier Essigsäure leicht löslich, in Alkohol, namentlich

in kaltem Alkohol ist sie schwer löslich; in Aether ist sie so gut wie unlöslich. Aus Alkohol krystallisirt sie in kleinen, beiderseits zugespitzten Nadelchen. Auch aus Benzol, in welchem sie in der Hitze leicht löslich ist, lässt sie sich bequem in Gestalt flacher Nadelchen oder feiner Blättchen krystallisirt erhalten.

0.0942 g Sbst.: 12.0 ccm N (20°, 762.5 mm).

$C_{30}H_{24}N_6O_6$. Ber. N 14.9. Gef. N 15.0.

Durch Erwärmen mit einer alkoholischen Kaliumhydroxydlösung wird sie verseift: beim Ansäuern der mit Wasser verdünnten Lösung fällt Benzilnitroosazon aus.

Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Salizil- α -osazon.

Durch dreistündiges Kochen einer mit Natriumacetat versetzten Lösung von Salizil- α -osazon in Essigsäureanhydrid wurde von H. Biltz¹⁾, neben Tetraacetylsalizil- β -osazon, ein bei 134—135° schmelzender, bei weiterem Erhitzen aber erstarrender und dann bei 184—185° schmelzender Körper gewonnen, der damals nicht aufgeklärt wurde. Eine eingehende Untersuchung bestätigte die nächstliegende Vermuthung, dass sich auch in diesem Falle ein Triphenylosotriazolderivat gebildet hatte, nicht; vielmehr zeigte sich, dass ein Tetraacetylsalizil- α -osazon vorlag. Der Nachweis machte Schwierigkeiten, da der Körper nur in sehr geringer Menge als Nebenproduct neben viel Tetraacetylsalizil- β -osazon entsteht. Aus vielen Versuchen ergab sich folgende — immerhin noch wenig ergiebige — Darstellungsmethode als die beste. Je 3 g Salizil- α -osazon (nicht mehr) wurden mit 3 g geschmolzenem Kaliumacetat und 20 g Essigsäureanhydrid während sechs Stunden gekocht; die abgekühlte Lösung wurde mit dem halben Volumen Essigsäure und nach und nach mit Wasser versetzt; schliesslich wurde nach völliger Zerstörung des Essigsäureanhydrids mit einer reichlichen Menge Wasser gefällt. Der Niederschlag wurde getrocknet und mit Essigsäureäthylester kurz aufgeköcht. Dabei blieb die Hauptmenge des β -Acetats zurück. Die Lösung wurde eingedunstet, und der Rückstand ev. unter Zusatz von etwas Thierkohle aus Alkohol krystallisirt. Die Krystalle wurden nochmals mit Essigester behandelt und der Verdampfungsrückstand der Essigesterlösung wieder krystallisirt, bis ein von dem β -Tetraacetylsalizil- β -osazon völlig freies Präparat erhalten wurde. Ein völlig reines Präparat zeigte nun nicht mehr die früher beobachteten beiden Schmelzpunkte, sondern schmolz bei 194—195°.

Eine Probe wurde mit alkoholischer Kaliumhydroxydlösung eine halbe Stunde schwach erhitzt und nach Verdünnen der Lösung mit Wasser mit Salzsäure gefällt. Es fiel Salizil- α -osazon aus, das im

¹⁾ H. Biltz, Ann. d. Chem. 305, 186 [1899].

Nitrobenzol bei Wasserbadtemperatur gelöst und auf Zusatz von Alkohol zur Krystallisation gebracht wurde; es zeigte den bekannten Schmelzpunkt 228°.

Dass ein Tetraacetat des Salizil- α -Osazons vorlag, zeigte die Acetylbestimmung, die 28.0 pCt. Acetyl ergab, während sich 29.2 pCt. für ein Tetraacetat, 23.5 pCt. für ein Triacetat berechnen. Im Einklange damit steht das Ergebniss der Analyse:

0.1280 g Sbst.: 0.3231 g CO₂, 0.0622 g H₂O. — 0.1967 g Sbst.: 16.8 ccm N (19°, 755 mm).

C₃₄H₃₀N₄O₆. Ber. N 9.5. Gef. N 9.6.

Kiel. Chemisches Universitätslaboratorium.

584. Heinrich Biltz: Zur Kenntniss des Aethylenchlorids und Aethylidenchlorids.

(Eingegangen am 14. October 1902.)

Der Gedanke, aus Aethylidenchlorid, CH₃.CHCl₂, Chlor abzuspalten und unter Zusammenlagerung zweier Reste zum Butylen, CH₃.CH:CH.CH₃, zu gelangen, liegt nahe. Entsprechende Versuche hat schon Tollens¹⁾ angestellt; er liess in einem geschlossenen Rohr bei 180—200° Natrium auf Aethylidenchlorid einwirken. Dabei ging eine weitgehende Zersetzung des Aethylidenchlorids vor sich, als deren Producte Aethylen, Acetylen, Aethan, Wasserstoff und ein wenig Monochloräthylen nachgewiesen werden konnten.

Es war zu versuchen, die bei der Tollens'schen Versuchsanordnung längere Zeit hindurch während Einwirkung des chlorabspaltenden Metalles auf die primären Zersetzungsproducte und deren dadurch bedingte weitere Umwandlung zu vermeiden, indem man das Aethylidenchlorid über ein erhitztes Metall destillirte. Aber auch hierbei bildete sich kein Butylen. Als Aethylidenchlorid über glühendes Silber destillirt wurde, spaltete sich eine Molekel Chlorwasserstoff ab, und es entstand als einziges gasförmiges Reactionsproduct Monochloräthylen, von dem Tollens bei seinen Versuchen nur Spuren erhalten hatte.

Eine nähere Untersuchung zeigte, dass Aethylidenchlorid und ebenso Aethylenchlorid bei Rothgluth eine Spaltung in gleich viel Molekeln Monochloräthylen und Chlorwasserstoff erfahren. Wenn man den Dampf eines der genannten Chloride durch ein mit Bimsteinstückchen gefülltes, auf schwache Rothgluth erhitztes Glasrohr leitet und aus dem erhaltenen

¹⁾ B. Tollens, Ann. d. Chem. 137, 311 [1866].