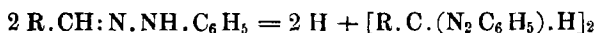


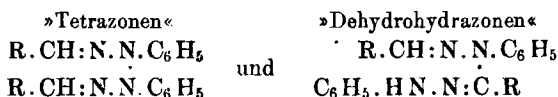
14. Eug. Bamberger und Wilh. Pemsel: Ueber das nitrosirte  
Metanitrobenzaldehyd-phenylhydrazon.

(Eingegangen am 12. December 1902.)

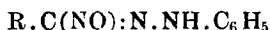
Wie G. Minunni und H. v. Pechmann gezeigt haben, reagieren Aldehydphenylhydrazone mit Amylnitrit gemäss der Gleichung



unter Bildung von



Nach unseren, im gleichen Heft dieser Zeitschrift mitgetheilten Untersuchungen<sup>1)</sup> sind diese Körper secundärer Natur; sie bilden sich aus den primär entstehenden und unter gewissen Versuchsbedingungen isolirbaren Nitrosoaldehydrazonen



indem die Letzteren Stickoxyd abwerfen und die zurückbleibenden Molekularreste ( $\text{R. C: N. NH. C}_6\text{H}_5$ ) resp. deren Isomerisationsproducte ( $\text{R. CH. N. N. C}_6\text{H}_5$ ) sich in verschiedener Weise mit einander vereinigen. In welch' mannichfaltigen Combinationen das geschehen kann, wird noch näher<sup>2)</sup> dargelegt werden.

Wir wollen diese Verhältnisse im Folgenden an einem Beispiel erläutern und zwar an dem von Minunni<sup>3)</sup> in seinem Verhalten gegen Amylnitrit untersuchten Phenylhydrazon des *m*-Nitrobenzaldehyds. Minunni erhielt, als er dasselbe in siedender ätherischer Lösung der Einwirkung von Amylnitrit überliess, zwei Isomere von der Formel  $\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{N}_6\text{O}_4$ , beide im Sinne obiger Gleichung unter Wasserstoffeinbusse aus dem Nitrobenzaldehydrazon entstehend. Wir wiederholten Minunni's Versuch und erhielten sechs, vermuthlich sogar sieben verschiedene Reactionsproducte — unter diesen nicht weniger als drei oder wahrscheinlich vier Isomere von der Formel  $\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{N}_6\text{O}_4$ , unter welchen indess unerwarteter Weise kein einziges in seinen Eigenschaften den Angaben entsprach, welche

<sup>1)</sup> Ueber Nitrosirung etc. von Aldehydrazonen, s. das gleiche Heft dieser Berichte (S. 57).

<sup>2)</sup> »Ueber das Verhalten des Benzaldehydrazons gegen salpetrige Säure und Amylnitrit«, demnächst erscheinend.

<sup>3)</sup> *Gaz. chim. Ital.* 27, II, 215 [1897].

Minunni über die beiden<sup>1)</sup> unter denselben Versuchsbedingungen von ihm erhaltenen Substanzen von der Formel  $C_{26}H_{20}N_6O_4$  gemacht hat.

Wir führten den Versuch vier Mal aus, zuerst mit käuflichem (Kahlbaum'schen), später mit einem von uns selbst frisch destillirten Amylnitrit; das Ergebniss war in allen Fällen dasselbe.

Dann haben wir auch das *m*-Nitrophenyl-Nitrosoformaldehydrazon<sup>2)</sup>  $C_6H_4(NO_2).C(NO):N.NH.C_6H_5$  mit siedendem Aether zersetzt und neben Stickoxyd dieselben zahlreichen Reactionsproducte erhalten, welche bei der Wechselwirkung zwischen Amylnitrit und *m*-Nitrobenzaldehydrazon auftreten. Es ist also zweifellos, dass der Weg zu denselben über das nitrosirte *m*-Nitrobenzaldehydrazon führt. Da es sich für uns lediglich um die Feststellung dieser Thatsache handelte, haben wir eine Untersuchung der einzelnen Substanzen unterlassen und uns damit begnügt, dieselben in reinem Zustand darzustellen und ihre procentuale Zusammensetzung zu ermitteln. Die Constitutionsbestimmung müssen wir Hrn. Prof. Minunni anheimstellen, welcher das Thema der »Tetrazone« und der »Dehydrohydrazone« schon seit längerer Zeit sehr emsig bearbeitet; das einzige Reactionsproduct, dessen Structur wir (ohne besondere Versuche und ohne es gewissermaassen zu wollen) bestimmt haben, ist das in Alkalien lösliche; es erwies sich identisch mit dem von uns beschriebenen<sup>3)</sup> *m*-Nitrophenyl-Nitroformaldehydrazon,  $C_6H_4(NO_2).C(NO_2):N.NH.C_6H_5$ . Minunni hat diese Substanz und auch einige andere übersehen, obwohl sie sich ihrer sauren Eigenschaften wegen leicht von den übrigen trennen lässt.

Die Art ihrer Entstehung ergibt sich aus einer der voranstehenden Abhandlungen<sup>2)</sup>.

### **Einwirkung von Amylnitrit auf *m*-Nitrobenzaldehydphenylhydrazon. (Wiederholung des Versuchs von Minunni<sup>3)</sup>.**

600 ccm Aether, in welche erst 40 g Nitrobenzaldehydrazon und dann 40 g Amylnitrit eingetragen waren, blieben im Ganzen vier Stunden lang unter Rückfluss und Chlorcalciumverschluss im Sieden; bei Beginn desselben schieden sich feine, gelbe (auch von Minunni erwähnte, aber nicht untersuchte) Nadelchen aus — das früher von uns beschriebene nitrosirte Nitrobenzaldehydrazon; sie gehen im Ver-

<sup>1)</sup> Auch ein drittes Isomeres, welches Minunni durch Erhitzen eines der beiden Andern erhielt (ibid. S. 224), stimmt mit keinem der von uns erhaltenen Substanzen überein.

<sup>2)</sup> Vgl. unsere Arbeit im gleichen Heft: Ueber Nitrosirung etc. von Aldehydrazon (S. 57).

<sup>3)</sup> Gaz. chim. Ital. 27, II, 215 [1897].

lauf der Operation wieder in Lösung. Während des Kochens entweichen Ströme von Stickoxyd, im oberen Theil des Kühlers sich zu braunem Peroxyd oxydirend.

Als nach beendigter Operation etwa 200 ccm Aether abdestillirt wurden, krystallisirten beim Erkalten citronengelbe, als festhaftende Kruste die Kolbenwand bedeckende Nadeln (A) aus, welche nach mehrstündigem Stehen abfiltrirt und mit Aether nachgewaschen wurden (4 g). Das ätherische Filtrat wurde mit halbnormaler Natronlauge durchgeschüttelt und möglichst rasch von dieser (B) getrennt, da schon nach wenigen Minuten goldgelbe Krystalle erschienen (C); sie wurden nach zwei Stunden filtrirt und mit Aether gewaschen (10.5 g).

Die Mutterlauge schied, über Chlorcalcium stehend, noch einen bräunlichen Niederschlag ab (0.7 g), welcher mittels Wasser vom Chlorcalcium getrennt und mit C vereinigt wurde, da er sich zur Hauptsache mit ihm identisch erwies.

Als das nunmehrige ätherische Filtrat durch Destillation auf 150 — 200 ccm eingeengt wurde, sonderten sich schon in der Hitze an den Wänden goldgelbe, beim Erkalten und beim Stehen sich stark vermehrende Krystalle (E) ab, welche, nach mehreren Stunden filtrirt und mit Aether nachgewaschen, 4 g wogen. Die Mutterlauge wurde auf dem Dampfbade vom Aether befreit; nachdem derselbe entfernt war, trat Gasentwicklung ein; beim Abkühlen erstarrte die Flüssigkeit zu einem schwarzen Brei. Man entfernte das Amylnitrit und den aus Letzterem entstandenen Amylalkohol mit Wasserdampf und behielt im Rückstand ein dunkles Harz, welches — vom Wasser getrennt — sich beim gründlichen Auskochen mit Aether in ein gelbbraunes Krystallpulver (F, 6.5 g) verwandelte. Die vom Aether befreite Mutterlauge hinterliess einen anfangs öligen, allmählich Krystalle ausscheidenden und schliesslich ganz festen, aber schmierigen Rückstand (G = 12 g).

*Körper I: C<sub>26</sub>H<sub>20</sub>N<sub>6</sub>O<sub>4</sub>.*

A (Schmp. 165°) stellt diesen Körper in fast reinem Zustand dar. Einmal aus einer Mischung von Chloroform und Alkohol krystallisirt, war derselbe analysenbereit, denn der Schmelzpunkt änderte sich auch bei fortgesetztem Umlösen aus Benzol, Ligroin und Aceton nicht mehr.

Seideglänzende, citronengelbe, verfilzte Nadelchen, unter lebhaftem Aufschäumen bei 166° schmelzend<sup>1)</sup> (Bad 150°).

Löslichkeit: Alkohol, Aether und Ligroin kalt kaum, heiss sehr schwer. — Chloroform: kalt leicht, heiss sehr leicht. — Benzol: kalt ziemlich leicht, heiss sehr leicht. — Aceton: kalt schwer, heiss leicht.

<sup>1)</sup> Schmelzpunkt je nach der Erhitzungsart etwas variabel.

I. 0.1506 g Sbst.: 0.0617 g H<sub>2</sub>O, 0.3566 g CO<sub>2</sub>. — II. 0.1359 g Sbst.: 0.3233 g CO<sub>2</sub>, 0.0571 g H<sub>2</sub>O. — III. 0.0819 g Sbst.: 13.4 ccm N (23°, 721 mm).

C<sub>26</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>N<sub>6</sub>. Ber. C 65.00, H 4.17, N 17.5.  
Gef. » 64.58, 64.88, » 4.55, 4.66, » 17.43

Concentrirte Schwefelsäure färbt intensiv blau.

*Körper II: Metanitrophenyl-Nitroformaldehydrazon,*  
NO<sub>2</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.C(NO<sub>2</sub>):N.NH.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>,

schied sich als ponceaurother krystallinischer Niederschlag (1.5 g vom Schmp. 138°) aus, als die Natronlösung B mit Kohlensäure gesättigt wurde. Einmal aus heissem Alkohol umkrystallisirt, analysenrein: rubinrothe, flache, glänzende Nadeln, bei 140.5° (Bad 125°) unter Aufschäumen schmelzend, identisch mit dem aus *m*-Nitrophenyl-Nitrosoformaldehydrazon und salpetriger Säure dargestellten Präparat<sup>1)</sup>.

I. 0.1799 g Sbst.: 0.3599 g CO<sub>2</sub>, 0.0570 g H<sub>2</sub>O. — II. 0.0541 g Sbst.: 9.95 ccm N (22°, 724 mm).

C<sub>13</sub>H<sub>10</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 54.54, H 3.50, N 19.58.  
Gef. » 54.55, » 3.55, » 19.79.

*Körper III: C<sub>26</sub>H<sub>20</sub>N<sub>6</sub>O<sub>4</sub>.*

C (Schmp. 211°, Zersetzung) wurde durch nur schwaches Erwärmen in wenig Pyridin gelöst und dann durch Zusatz von Alkohol zur Krystallisation gebracht; die alsbald erscheinenden rein gelben Körner änderten ihren bei 216—217° (Bad 190°) liegenden Schmelzpunkt (der je nach der Erhitzungsart etwas höher oder tiefer liegt), auch bei weiterem Umkrystallisiren aus verschiedenartigen Solventien wie Pyridin-Alkohol, Chloroform und wenig Alkohol, Benzol nicht mehr. Das Schmelzen erfolgt unter lebhaftem Aufschäumen. Aus erkaltendem Xylol erscheint die Substanz in hell canariengelben, mattglänzenden Prismen von büschelförmiger Anordnung.

Löslichkeit: Alkohol kalt und auch heiss; sehr schwer. — Aether: sehr schwer. — Benzol: heiss ziemlich schwer, kalt schwer. — Chloroform und Pyridin: ziemlich leicht schon in der Kälte. — Aceton: heiss leicht, kalt ziemlich leicht.

I. 0.1393 g Sbst.: 0.3316 g CO<sub>2</sub>, 0.058 g H<sub>2</sub>O. — II. 0.0776 g Sbst.: 12.8 ccm N (23°, 723 mm).

C<sub>26</sub>H<sub>20</sub>N<sub>6</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 65.00, H 4.17, N 17.50.  
Gef. » 64.92, » 4.62, » 17.50.

III wird durch längere Behandlung mit kochendem Benzol oder Eisessig in IV verwandelt.

<sup>1)</sup> Vgl. unsere im gleichen Heft (S. 57) befindliche Mittheilung »Ueber Nitrosirung etc. von Aldehydrazonen«.

Körper IV:  $C_{26}H_{20}N_6O_4$ <sup>1)</sup>.

Die Pyridin-Alkohol-Mutterlauge, welche bei der zweiten Krystallisation des Körpers III hinterblieb, setzte nach längerem Stehen glänzende, orangegefärbte, nach einmaliger Krystallisation aus Chloroform-Alkohol constant bei 212—213° schmelzende Blättchen (0.2 g) ab.

Dieselbe Substanz lässt sich leicht aus dem Körper III darstellen, wenn man ihn (1.5 g) etwa eine Stunde lang der Einwirkung siedenden Eisessigs überlässt; bei langsamem Erkalten scheiden sich dann nicht mehr rein gelbe, sondern hell orangerothe, bronceglänzende Blättchen aus, welche bei etwa 205—210°, nach einmaliger Krystallisation aus Chloroform-Alkohol<sup>2)</sup> aber bleibend bei 212—213° schmelzen; diese Eigenschaft bleibt auch bei nochmaligem Umlösen aus Pyridin-Alkohol dieselbe. Mit concentrirter Schwefelsäure giebt dieser Körper zu allererst eine graublau, sehr bald in reines, tiefes blau übergehende, beim Stehen in Folge von Wasseranziehung allmählich braungelb werdende Färbung. Substanz III verhält sich gerade so gegen concentrirte Schwefelsäure.

IV löst sich sehr viel schwerer in Chloroform als III; beide sind ferner durch die Farbe und die (allerdings nahe bei einander liegenden) Schmelzpunkte unterschieden. Da diese Differenzen trotz sorgfältigster Reinigung dauernd und ungeschwächt bestehen blieben, müssen wir beide Stoffe für verschieden halten. Alkohol, Aether, Ligroïn lösen IV selbst in der Hitze schwer, heisses Pyridin dagegen leicht.

I. 0.1495 g Sbst.: 0.3523 g CO<sub>2</sub>, 0.062 g H<sub>2</sub>O. — II. 0.1486 g Sbst.: 0.3504 g CO<sub>2</sub>, 0.0611 g H<sub>2</sub>O. — III. 0.0869 g Sbst.: 14 ccm N (23.5°, 723 mm).

$C_{26}H_{20}N_6O_4$ . Ber. C 65.00, H 4.17, N 17.50.  
Gef. » 64.27, 64.31, » 4.62, 4.57, » 17.17.

Die oben als E (4 g) bezeichnete Ausscheidung besteht aus einer Mischung der Körper I und III. Beim Verreiben mit wenig Chloroform geht I in Lösung, um auf Alkoholzusatz in citronengelben Nadeln (1.1 g vom constanten Schmp. 165.5—167°) auszukrystallisiren. III bleibt zur Hauptsache zurück (2.5 g, Schmp. 205—207°) und wird durch mehrmaliges Umlösen aus Pyridin-Alkohol und Chloroform-Alkohol gereinigt (constanter Schmp. 216—217°).

<sup>1)</sup> Die Formel wird mit Vorbehalt gegeben, weil die Analysenzahlen an Schärfe zu wünschen lassen.

<sup>2)</sup> Man löst in heissem Chloroform und giebt dann Alkohol hinzu. Der Schmelzpunkt ist etwas von der Erhitzungsart abhängig.

*Körper V: C<sub>26</sub>H<sub>20</sub>N<sub>6</sub>O<sub>4</sub>.*

F (6.5 g, Schmp. 140—150°) wurde durch zweimalige **Extraction** mit siedendem Alkohol von sehr viel Harz befreit und dann aus kochendem Xylol umkrystallisirt, bis er den constanten, durch Aufschäumen charakterisirten Schmp. 265° (Bad 240°) zeigte. Seideglänzende, hell orangegelbe, je nach der Dicke mehr oder minder tief gefärbte Nadeln. Alkohol löst sehr schwer, Xylol kochend schwer, in der Kälte fast garnicht, Chloroform schon kalt ziemlich leicht; auf Alkoholzusatz erfolgt reichliche Krystallisation.

0.1421 g Sbst.: 0.3513 g CO<sub>2</sub>, 0.0665 g H<sub>2</sub>O. — 0.1517 g Sbst.: 0.377 g CO<sub>2</sub>, 0.068 g H<sub>2</sub>O. — 0.0779 g Sbst.: 11.6 ccm N (23.5°, 727 mm). — 0.079 g Sbst.: 11.7 ccm N (23°, 723 mm).

C<sub>26</sub>H<sub>20</sub>N<sub>6</sub>O<sub>4</sub> +  $\frac{1}{2}$  Mol. Xylol.

Ber. C 67.54, H 4.69, N 15.76,  
Gef. » 67.42, 67.77, » 5.19, 4.98, » 15.96, 15.82.

Dass die Krystalle Xylol enthalten, wurde zunächst qualitativ nachgewiesen. Sie färbten sich, auf 170—180° erhitzt, etwas heller und gaben ein aus xylolähnlich riechenden Tröpfchen bestehendes Destillat, welches sich bei der Behandlung mit rauchender Salpetersäure in ein wie Nitroxylol riechendes, zu einer diazotirbaren Base reducirtbares Oel verwandelte. Der Schmelzpunkt änderte sich beim Abdestilliren des Xylols nicht. Letzteres wurde auch quantitativ bestimmt:

0.2424 g verloren, erst 20 Stunden auf 120—130°, dann noch einige Stunden auf 140—150° erwärmt, 0.0253 g, um bei weiterem Erhitzen gewichtesconstant zu bleiben; dabei nahmen sie eine strohgelbe Farbe an.

$\frac{1}{2}$  Mol. Xylol. Ber. 10.66. Gef. 10.44.

Das xylolfreie Präparat wurde mit folgendem Ergebniss analysirt: 0.1238 g Sbst.: 0.2964 g CO<sub>2</sub>, 0.0535 g H<sub>2</sub>O. — 0.0696 g Sbst.: 11.5 ccm N (22°, 718 mm).

C<sub>26</sub>H<sub>20</sub>N<sub>6</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 65.00, H 4.17, N 17.50.  
Gef. » 65.29, » 4.80, » 17.62.

Concentrirte Schwefelsäure löst mit dunkelbraunrother, in wenigen Augenblicken zu hellgelb verblässernder Farbe.

*Körper VI: C<sub>20</sub>H<sub>13</sub>N<sub>5</sub>O<sub>4</sub>.*

G hinterliess, mit wenig Aether verrieben, einen braunrothen Krystallrückstand (2 g); aus den dabei in Lösung gegangenen 10 g liess sich ausser etwas VI nichts Definirbares isoliren. Jene 2 g (Schmp. 130—140°) gingen bei mehrmaliger Behandlung mit kochendem Lignoïn bis auf etwas schwarzes Harz in Lösung und krystallisirten zum grossen Theil (1.5 g) beim Erkalten in feinen, noch etwas harzdurchsetzten, braunrothen Nadelchen wieder aus. Auf Zusatz von heissem Alkohol

zu ihrer warmen Chloroformlösung schieden sie sich in analysenreinem Zustande ab.

Bronceglänzende, röthlich tabaksbraune Nadelchen vom Schmp. <sup>1)</sup> 174—175° (Bad 153°). Löslichkeit:

Chloroform: schon kalt leicht. Alkohol, Ligroin: heiss mässig, kalt ziemlich schwer. Aceton: heiss leicht, kalt ziemlich leicht. Unlöslich in verdünnten Säuren und Alkalien. Concentrirte Schwefelsäure löst mit grüner Farbe.

Die exsiccatorrockne Substanz verlor im Dampfschrank nicht an Gewicht.

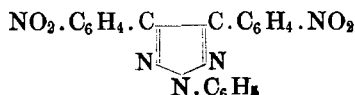
0.1676 g Sbst.: 0.3801 g CO<sub>2</sub>, 0.0554 g H<sub>2</sub>O. — 0.1493 g Sbst.: 0.339 g CO<sub>2</sub>, 0.0507 g H<sub>2</sub>O. — 0.0913 g Sbst.: 15.4 ccm N (25°, 722 mm). — 0.1205 g Sbst.: 0.2734 g CO<sub>2</sub>, 0.0355 g H<sub>2</sub>O. — 0.0907 g Sbst.: 15.1 ccm N (22°, 721 mm).

C<sub>20</sub>H<sub>13</sub>N<sub>5</sub>O<sub>4</sub>.

Ber. C 62.02, H 3.36, N 18.09.

Gef. » 61.85, 61.92, 61.88, » 3.66, 3.76, 3.27, » 17.81, 17.84.

Diese Formel, welche etwa in



Dinitrotriphenylosotriazol

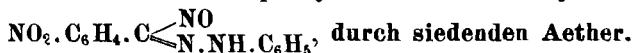
aufzulösen wäre, haben wir nur gewählt, weil sie sich dem Analysenresultat sehr eng anschmiegt.

Resultat: 40 g *m*-Nitrobenzaldehydrazon und 40 g Amylnitrit gaben:

I. 5.1 g (Schmp. 165.5—167°). II. 1.5 g (Schmp. 140.5°). III. 12.5 g (Schmp. 216—217°). IV. 0.2 g (Schmp. 212—213°). V. 2 g (Schmp. 262—264°). VI. 1.2 g (Schmp. 174—175°). Circa 16.5 g Harz und wenig Oel.

Die Gewichte beziehen sich auf reine Substanzen.

### Zersetzung des *m*-Nitrophenyl-Nitrosoformaldehydrazons,



29.8 g frisch bereitetes Nitroso-Metanitrobenzaldehydrazon wurden (in 3 Portionen) mit insgesamt 500 ccm natriumtrocknem Aether vier Stunden auf siedendem Wasserbade unter Rückfluss erhitzt, während

<sup>1)</sup> Nach unserem Arbeitsjournal schmolz die frisch dargestellte Substanz »constant bei 160°«. Als wir den Schmelzpunkt nach 8 Monaten wieder nahmen, schmolzen die äusserlich ganz unveränderten Krystalle bei 174—175° und behielten diesen Schmelzpunkt auch beim Umkrystallisiren aus Chloroform-Alkohol. Wir nehmen an, dass unsere Journalangabe (160°) auf einem Versehen beruht, da es sehr unwahrscheinlich ist, dass sich der Körper beim Aufbewahren verändert hat.

welcher Zeit Ströme von Stickoxyd entwichen. Nachdem das Nitrosohydrazon zunächst langsam in Lösung gegangen war, begann nach etwa einstündigem Erwärmen ein intensiv gelb gefärbter Körper an der Gefäßwandung auszukristallisiren; die ursprünglich fast farblose Flüssigkeit wurde allmählich orangeroth. Die erwähnte Krystallabscheidung (A) vermehrte sich noch erheblich, als die nach vier Stunden abgekühlte Lösung zwanzigstündiger Ruhe überlassen wurde.

*Grobe Trennung der Reactionsproducte.*

A, auf dem Filter mit Aether ausgewaschen, beträgt 3.25 g und ist fast reines I (Schmp. direct 165—166°).

Das ätherische Filtrat sammt Waschäther wird mit etwas Wasser und dann möglichst rasch mit normaler Natronlauge durchgeschüttelt, welche 1.2 g durch Kohlensäure fällbares *m*-Nitrophenyl-Nitroformaldehydhydrazon,  $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}(\text{NO}_2) : \text{N}_2\text{H} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$  — Körper II — aufnimmt. Die sofort abgehobene Aetherschicht setzt sehr bald Krystalle B ab (Schmp. 207—210°), deren Gewicht nach einigem Stehen 11.45 g beträgt; sie enthalten vorwiegend III, wenig IV und sehr wenig V.

Das Filtrat von B (inclusive Waschäther) hinterlässt, zur Trockne eingedampft, eine braune, stark verharzte Krystallmasse, welche mit ganz wenig Aether angerührt und dann abfiltrirt wird; der Filtrerrückstand C (3.6 g gelbbraunes Pulver, Schmp. 190—200°) besteht aus 0.4 g, mit etwas kaltem Chloroform extrahirbarem I, und ferner aus III, IV und eventuell V.

Der Abdampfrückstand des ätherischen Filtrats von C wird mit wenig Aether verrieben, filtrirt und das eingedampfte Filtrat wieder so behandelt. Durch öftere Wiederholung dieses Verfahrens erhält man nach einander folgende Krystall-Filtrerrückstände :

$\text{C}_1 = 0.6 \text{ g} \frac{1}{2}$	Schmp. 193—196°	(mit C zu vereinigen)	
$\text{D} \left\{ \begin{array}{l} 1.0 \text{ »} \\ 0.6 \text{ »} \\ 0.5 \text{ »} \\ 0.2 \text{ »} \\ 0.1 \text{ »} \end{array} \right.$	»	110—155°	} = III, IV, VII und wahrscheinlich auch VI.
	»	85—90°	
	»	80—85°	
	»	75—85°	
	»	75—80°	

Das ätherische Filtrat hinterlässt nach dem Eindampfen 3.85 g, welche (an sich nicht krystallisirbar) der Dampfdestillation unterworfen werden, wobei ein spröder, blasig aufgetriebener Kuchen E zurückbleibt.

*Reindarstellung der einzelnen Reactionsproducte.*

A (3.25 g) ist fast reines und, einmal aus Chloroform-Alkohol umkrystallisirt, ganz reines I; weitere 0.4 g des Letzteren sind in C und werden durch Extraction mit kaltem Chloroform erhalten.



B (11.45 g, aus III, wenig IV und Spuren V zusammengesetzt) liefert IV in reinem Zustand, wenn es *wiederholt* aus viel siedendem Benzol<sup>1)</sup> oder Eisessig umkrystallisirt wird; V bleibt als äusserst schwer löslich in beiden Medien zurück. III wird bei diesem Verfahren nur in ganz geringer Menge und schwierig ganz frei von IV erhalten, da es sich bei dem wiederholten Umkrystallisiren aus den genannten Mitteln grösstentheils in dieses umwandelt. B wurde öfters aus kochendem Xylol krystallisirt; dabei wurden jedes Mal die an III (hellgelbe Nadeln) besonders reichen Anschüsse vereinigt, durch mechanische Auslese von IV (orangerothe Körner oder Blättchen) möglichst befreit und mit schwach erwärmtem Chloroform einige Minuten digerirt; aus der Chloroformlösung krystallisirte dann auf Alkoholzusatz ziemlich reines III. Durch wiederholtes Umlösen aus Chloroform-Alkohol wird es nahezu frei von IV erhalten.

C (3.6 g) wird in oben angegebener Weise von 0.4 g I befreit und darauf mit B vereinigt.

Die einzelnen Fractionen von D (2.4 g) werden einige Male mit heissem Ligroïn ausgezogen und dadurch der Schmelzpunkt des Unge- lösten allmählich auf 190—200° gebracht; die so schmelzenden Parthieen kamen zu C. Aus den Ligroïnfiltraten krystallisirte beim Erkalten VII, stark mit Harz, III und IV verunreinigt, aus. Durch mehrmaliges Umlösen aus warmem Ligroïn liessen sich etwa 0.1 g schwach citronengelb gefärbte Blättchen vom Schmp. 80—85° isoliren, mit keinem der Körper I bis VI identisch und daher als VII bezeichnet. Zur Reindarstellung fehlte es an Material. Obwohl in diesem Falle von uns nicht isolirt, dürfte dieselbe Substanz auch bei der Einwirkung von Amylnitrit auf *m*-Nitrobenzaldehydrazon entstehen.

E besteht fast vollständig aus V (dem möglicherweise ganz wenig VI beigesellt ist) und kann nöthigenfalls durch Krystallisation aus Xylol oder Eisessig von diesem befreit werden; es lieferte 2 g reines V.

Analyse von I (Schmp. 165.5—167°).

0.1012 g Sbst.: 16.30 ccm N (19°, 724 mm). — 0.1727 g Sbst.: 0.4117 g CO<sub>2</sub>, 0.064 g H<sub>2</sub>O. — 0.1865 g Sbst.: 0.4441 g CO<sub>2</sub>, 0.0714 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>26</sub>H<sub>20</sub>N<sub>6</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 65.00, H 4.17, N 17.50.

Gef. » 65.01, 64.94, » 4.16, 4.29, » 17.59.

Analyse von IV (Schmp. 212—213°).

0.1844 g Sbst.: 0.4389 g CO<sub>2</sub>, 0.0674 g H<sub>2</sub>O. — 0.0804 g Sbst.: 13.0 ccm N (21°, 724 mm).

C<sub>26</sub>H<sub>20</sub>N<sub>6</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 65.00, H 4.17, N 17.50.

Gef. » 64.92, » 4.10, » 17.47.

<sup>1)</sup> Bei diesem Reinigungsverfahren wird III durch die Wirkung des siedenden Benzols oder Eisessigs grösstentheils in IV verwandelt und daher schliesslich zur Hauptsache Letzteres erhalten.

Analyse von V (aus Eisessig krystallisirt).

0.1701 g Sbst.: 0.39 g CO<sub>2</sub>, 0.0676 g H<sub>2</sub>O. — 0.1390 g Sbst.: 0.3176 g CO<sub>2</sub>, 0.0552 g H<sub>2</sub>O. — 0.0567 g Sbst.: 8.7 ccm N (22°, 718 mm). — 0.1033 g Sbst.: 15 ccm N (20°, 723 mm).

$C_{26}H_{20}N_6O_4 + CH_3.COOH.$

Ber. C 62.22, H 4.44, N 15.55.

Gef. » 62.55, 62.32, » 4.45, 4.45, » 15.78, 15.69.

Zürich. Analyt.-chem. Laborat. des eidgenöss. Polytechnicums.

### 15. Robert Clauser: Beitrag zur Kenntniss des Catechins.

[Aus dem Laboratorium für chemische Technologie organischer Stoffe an der k. k. technischen Hochschule zu Wien.]

(Eingegangen am 20. November 1902.)

Die von St. von Kostanecki und J. Tambor veröffentlichte Mittheilung »Zur Kenntniss des Catechins<sup>1)</sup>« veranlasst mich, bereits derzeit die Ergebnisse einer eingehenden Untersuchung über diesen mit Recht als »räthselhafte Substanz« bezeichneten Körper zu veröffentlichen.

Diese Untersuchung wurde mit Hofrath von Perger — der im December 1901 aus dem Leben schied — begonnen und seither unter Benutzung der bereits gemeinschaftlich festgestellten Resultate weiter fortgeführt.

Die Eigenschaft des Catechins, sich so überaus leicht in dunkle, amorphe Substanzen zu verwandeln, und die längst beobachtete Krystallisationsunfähigkeit vieler seiner Derivate verzögerten eine erfolgreiche Bearbeitung dieses Gebietes ungemein.

Es konnte festgestellt werden, dass die von Liebermann und Tauchert<sup>2)</sup> aufgestellte Catechinformel der genauen Nachprüfung nicht Stand zu halten vermochte, da bei der Acetylierung eine höher acetylrte Verbindung entsteht, als der Liebermann-Tauchertschen Formel entspricht.

Eine eigenthümliche Beziehung ergab sich rücksichtlich des Krystallwassergehaltes des Catechins. Es existiren drei wohldefinite Verbindungen, die alle einen ganz bestimmten Krystallwassergehalt besitzen.

Durch eine Anzahl charakteristischer Reactionen gelang es, die ausserordentlich nahe Beziehung des Catechins zum Phloroglucin festzustellen.

<sup>1)</sup> St. von Kostanecki, diese Berichte 35, 1867 [1902].

<sup>2)</sup> Liebermann und Tauchert, diese Berichte 13, 694 [1880].