

wiederkehrenden Angabe<sup>1)</sup> in Alkohol und Aether nicht leicht, sondern ziemlich schwer löslich und bedarf selbst an siedendem Alkohol fast 30 Theile zur Lösung. Von alkoholischem Kali wird sie schon in der Kälte ziemlich glatt in symm. Diphenylharnstoff und Oxalsäure gespalten.

0.1385 g Sbst.: 0.3432 g CO<sub>2</sub>, 0.0493 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>13</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 67.64, H 3.79.

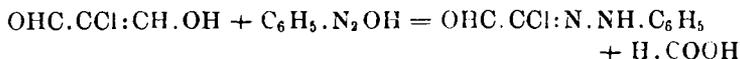
Gef. » 67.58, » 3.95.

#### 524. W. Dieckmann und Ludwig Platz: Ueber eine neue Bildungsweise von Osotetrazonen.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

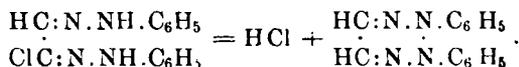
(Eingegangen am 14. August 1905.)

Gelegentlich des Studiums des Chlormalonaldehyds, über das später berichtet werden soll, haben wir durch Einwirkung von Diazobenzol auf diesen Körper nach normaler Reaction:



$\alpha$ -Chlorglyoxal-phenylhydrazon erhalten, das durch Einwirkung von Phenylhydrazin glatt in Chlorglyoxal-osazon<sup>2)</sup>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.NH.N.CH.CCl:N.NH.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, übergeführt wird.

Das so erhaltene Chlorglyoxalosazon spaltet bei Einwirkung von Alkali ein Molekül Chlorwasserstoff ab und geht in ziemlich glatter Reaction in Glyoxal-osotetrazon<sup>3)</sup> über:

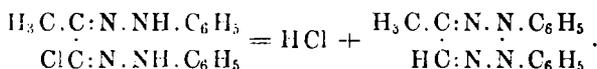


<sup>1)</sup> A. W. Hofmann, diese Berichte 2, 688 [1869]; Stojeutin, loc. cit.; Abenius, Journ. für prakt. Chem. [2], 41, 81; Beilstein, Handbuch II, 411.

<sup>2)</sup> Als Chlorglyoxalosazon hat Causse (Bull. soc. chim. [3] 17, 549) eine wenig charakterisirte Verbindung beschrieben, die er durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf Chloralhydrat in phosphorsaurer Lösung erhielt. In dieser Verbindung, die im Gegensatz zu dem von uns erhaltenen Chlorglyoxalosazon nach den Angaben von Causse bei Einwirkung von Alkali das Chlor leicht gegen Hydroxyl austauscht, liegt möglicher Weise ein Stereoisomeres unseres Chlorglyoxalosazons vor (vergl. über die Causse'sche Verbindung H. Brunner und K. Eiermann, diese Berichte 31, 1415 [1898]).

<sup>3)</sup> v. Pechmann, diese Berichte 21, 2156 [1888]; 30, 2461 [1897]; Ann. d. Chem. 262, 291.

Das aus  $\alpha$ -Chloracetylaceton auf analogem Wege durch successive Einwirkung von Diazobenzol und Phenylhydrazin darstellbare, nächsthöhere Homologe des Chlorglyoxalosazons,  $\alpha$ -Chlor- $\beta$ -methylglyoxalosazon, zeigt völlig gleiches Verhalten und liefert bei Einwirkung von Alkali unter Abspaltung von Salzsäure in ähnlich glatter Reaction Methylglyoxalosotetrazon<sup>1)</sup>.



Es scheint sich demnach um eine allgemeine Reaction der Homologen des Chlorglyoxalosazons zu handeln, deren Verlauf vielleicht folgendermaassen zu deuten ist: Durch Einwirkung von Alkali wird 1 Mol. Salzsäure entzogen unter Austritt des Chlors mit dem Wasserstoff des an das gleiche Kohlenstoffatom gebundenen Phenylhydrazinrestes und Bildung eines unbeständigen Zwischenproductes mit Kohlenstoff-Stickstoff-Dreiring, der dann durch Addition des am benachbarten Kohlenstoffatom stehenden Phenylhydrazinrestes zum stabilen Osotetrazonring erweitert wird, im Sinne der Formeln:



Mit der Annahme eines solchen nicht isolirbaren Zwischenproductes steht auch die Bildung von Phenylisocyanid bei Einwirkung von Alkali auf das  $\alpha$ -Chlorglyoxal- $\alpha$ -phenylhydrazon und sein Homologes im Einklang<sup>2)</sup>.

### Experimentelles.

$\alpha$ -Chlorglyoxal-phenylhydrazon<sup>3)</sup>,  $\text{OHC.CCl:N.NH.C}_6\text{H}_5$ , scheidet sich aus einer mit überschüssigem Natriumacetat versetzten, mit Eis gekühlten, wässrigen Lösung von Chlormalonaldehyd (1 Mol.) auf Zusatz einer Lösung von Diazobenzolchlorid (1 Mol.) im Verlauf einiger Stunden in fast quantitativer Ausbeute aus und wird durch Umkrystallisiren aus Alkohol oder Benzol in Form langer, gelber Nadeln vom Schmp. 141<sup>0</sup> rein erhalten.

0.1311 g Sbst.: 18.2 ccm N (14<sup>0</sup>, 727 mm). — 0.1498 g Sbst.: 0.1179 g AgCl.

<sup>1)</sup> v. Pechmann, diese Berichte 21, 2756 [1888].

<sup>2)</sup> Vergl. auch die Bildung von Phenylisocyanid bei der Einwirkung von Chloroform auf Phenylhydrazin, H. Brunner und K. Eiermann, diese Berichte 31, 1406 [1898].

<sup>3)</sup> Der gleiche Körper wurde auch aus Mucocoxylchorsäure durch Einwirkung von Diazobenzol in essigsaurer Lösung erhalten.

$C_6H_7ON_2Cl$ . Ber. N 15.37, Cl 19.42.

Gef. • 15.56, » 19.45.

$\alpha$ -Chlorglyoxalphenylhydrazon ist fast unlöslich in Wasser, ziemlich schwer löslich in kaltem Alkohol, Aether, Eisessig, Benzol und Chloroform, wird aber in der Wärme von diesen Lösungsmitteln reichlich gelöst. Von Aceton wird es schon in der Kälte leicht gelöst und auch von Ligroin, das in der Kälte sehr wenig löst, in der Wärme reichlich aufgenommen. In viel concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit gelber Farbe, die auf Zusatz von etwas Eisenchlorid über weinroth in schmutzig-grün, auf Zusatz von Kaliumbichromat in blauviolett übergeht. Von Alkali wird es unter Dunkelfärbung und Auftreten von Isonitrilgeruch heftig angegriffen.

Chlorglyoxal-osazon,  $C_6H_5.NH.N:CH.CCl:N.NH.C_6H_5$ , entsteht in annähernd quantitativer Ausbeute bei Einwirkung von Phenylhydrazin (1 Mol.) auf  $\alpha$ -Chlorglyoxalphenylhydrazon (1 Mol.) in alkoholischer Lösung (mit oder ohne Zusatz von Essigsäure) schon bei gewöhnlicher Temperatur, schneller beim Erwärmen. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol wird es in hellgelben Krystallblättchen vom Schmp. 142.5° erhalten.

0.1279 g Subst.: 24.3 ccm N (20°, 715 mm). — 0.1318 g Subst. erfordern nach dem Glühen mit Salpeter-Soda-Gemisch bei der Titration 4.8 ccm  $\frac{1}{10}$  N Silbernitrat (ber. 4.84).

$C_{14}H_{13}N_4Cl$ . Ber. N 20.60, Cl 13.00.

Gef. » 20.41, » 12.81.

Das Chlorglyoxalosazon ist etwas schwerer löslich als  $\alpha$ -Chlorglyoxalphenylhydrazon bei im übrigen ähnlichen Löslichkeitsverhältnissen. Die gelbe Färbung der Lösung in concentrirter Schwefelsäure geht auf Zusatz von Kaliumbichromat über Grün (Mischfarbe) in Blau über. Beim Uebergießen mit alkoholischem Kali wird das Osazon in das tief dunkelviolette Glyoxalosotetrazon übergeführt.

Zur Darstellung des Glyoxalosotetrazons wird das Chlorglyoxalosazon (1 Mol.) mit etwa der 10-fachen Menge Alkohol angerieben und mit einer verdünnten alkoholischen Kalilauge (1 Mol.) versetzt. Aus der zunächst entstehenden dunklen Lösung scheiden sich nach wenigen Augenblicken dunkelviolette Blättchen in reichlicher Menge ab, die nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol den Schmp. 152° und alle Eigenschaften des Glyoxalosotetrazons<sup>1)</sup> zeigen. Ausbeute ca. 70 pCt. der Theorie<sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> v. Pechmann, diese Berichte 21, 2156 [1888]; 30, 2461 [1897]; Ann. d. Chem. 262, 291.

<sup>2)</sup> Die Ausbeute wird durch Anwendung überschüssigen Alkalis oder zu concentrirter Lösungen wesentlich herabgedrückt. Auch fertig gebildetes Glyoxalosotetrazon wird in alkoholischer Suspension durch Alkali schon bei gewöhnlicher Temperatur allmählich zerstört.

0.1408 g Sbst.: 30 ccm N (14.5°, 718.5 mm).

$C_{14}H_{12}N_4$ . Ber. N 23.72. Gef. N 23.73.

Zu seiner Identificirung wurde es nach v. Pechmann durch Erwärmen mit Phenylhydrazin zu Glyoxalosazon (Schmp. 178–179°) reducirt, wozu schon längeres Erwärmen auf dem Wasserbade genügt.

$\alpha$ -Chlor- $\beta$ -methylglyoxal- $\alpha$ -phenylhydrazon,  $C_{11}H_9ClO$ .  $CCl:N.NH.C_6H_5$ , scheidet sich bei Einwirkung von Diazobenzolchlorid auf eine mit überschüssigem Kaliumacetat versetzte, gut gekühlte, wässrig-alkoholische Lösung von  $\alpha$ -Chloracetylaceton<sup>1)</sup> im Verlauf mehrerer Stunden als hellgelber Niederschlag (in annähernd quantitativer Ausbeute) ab. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol wird es in gelben Nadeln vom Schmp. 136.5° erhalten.

0.1411 g Sbst. (nach dem Glühen mit Salpeter-Soda-Gemisch mit Silbernitrat titirt) gebraucht 7.2 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Silberlösung (ber. 7.18 ccm). — 0.2217 g Sbst.: 29 ccm N (16°, 713.5 mm).

$C_9H_9ON_2Cl$ . Ber. Cl 18.06, N 14.24.

Gef. » 18.11, » 14.29.

Kaum löslich in Wasser. In Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform und Eisessig wenig löslich bei gewöhnlicher Temperatur, ziemlich leicht in der Wärme. Krystallisirt besonders schön (in langen, prismatischen Nadeln) aus Aceton, das schon in der Kälte ziemlich leicht löst. Wird von Alkali lebhaft angegriffen, wobei deutlicher Isonitrilgeruch auftritt.

$\alpha$ -Chlor- $\beta$ -methylglyoxal-osazon,  $C_6H_5.NH.N:C(CH_3)$ .  $CCl:N.NH.C_6H_5$ , entsteht bei Einwirkung von Phenylhydrazin auf die kalt gesättigte Lösung des  $\alpha$ -Chlor- $\beta$ -methylglyoxal- $\alpha$ -phenylhydrazons als bräunlich gefärbter, krystallinischer Niederschlag, dessen nach einigen Stunden beginnende Abscheidung nach etwa 12 Stunden beendet ist. Durch Umkrystallisiren aus Eisessig wird es in citronengelben Blättchen erhalten, die bei 182.5° unter lebhafter Zersetzung schmelzen. Unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Alkohol und Aether (auch in der Wärme), leichter in Benzol und Chloroform, ziemlich leicht in heissem Eisessig und Aceton.

0.2318 g Sbst. (nach dem Glühen mit Salpeter Soda-Gemisch mit Silbernitrat titirt): gebraucht 8 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Silberlösung (ber. 8.15).

0.1417 g Sbst.: 25.2 ccm N (17°, 723 mm).

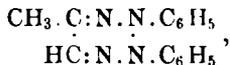
$C_{15}H_{13}N_3Cl$ . Ber. Cl 12.36. N 19.58.

Gef. » 12.14, » 19.62.

Die gelbe Farbe der Lösung in concentrirter Schwefelsäure geht bei Zusatz von Bichromat in blauviolett über.

<sup>1)</sup> Dargestellt aus Acetylaceton und Sulfurylchlorid.

## Die Ueberführung in Methylglyoxal-osotetrazon,



durch alkoholisches Kali gelingt ziemlich glatt unter den bei der Darstellung von Glyoxalosotetrazon aus Chloglyoxalosazon angegebenen Bedingungen. Das so in glänzenden, violett bis rothbraun gefärbten Nadeln erhaltene Methylglyoxalosotetrazon zeigt die von v. Pechmann<sup>1)</sup> angegebenen Eigenschaften. Es schmilzt bei 106—107°, zersetzt sich bei etwa 124° und löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit rein blauer Farbe, die nach einigem Stehen in rothbraun übergeht.

0.1083 g Sbst : 22.0 ccm N (17°, 723 mm).

$\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{N}_4$ . Ber. N 22.44. Gef. N 22.40.

Zur weiteren Identificirung wurde es durch Einwirkung von Phenylhydrazin zu dem in gelben Nadeln vom Schmp. 147—148° krystallisirenden Methylglyoxalosazon<sup>2)</sup> reducirt.

Hrn. Dr. V. Hottenroth danken wir bestens für die uns bei diesen Versuchen geleistete, eifrige Unterstützung.

## 525. C. Harries: Ueber Versuche zur Spaltung des Caseïns mittelst Ozon.

[Kurze Mittheilung aus dem chem. Institut der Universität Kiel.]

(Eingegangen am 12. August 1905.)

v. Gorup-Besanez<sup>3)</sup> hat bereits ozonisirte Luft auf in Lösung gebrachte Eiweissstoffe und speciell Caseïn einwirken lassen. Obgleich er eine Veränderung der untersuchten Stoffe durch das Ozon feststellen konnte, gelang es ihm nicht, zu charakteristischen Spaltproducten zu gelangen. Wirkliche Resultate im Abbau des Caseïns sind bislang nur bei der Behandlung desselben mit kochender, concentrirter Salzsäure erzielt worden. Hier ist es Emil Fischer<sup>4)</sup> gelungen, die

<sup>1)</sup> v. Pechmann, diese Berichte 21, 2756 [1888].

<sup>2)</sup> Den gleichen Schmelzpunkt giebt Pinkus (diese Berichte 31, 35 [1898]) gegenüber dem früher von v. Pechmann (diese Berichte 21, 2755 [1888]) gefundenen (145°) an.

<sup>3)</sup> Ann. d. Chem. 110, 96.

<sup>4)</sup> Zeitschr. für physiol. Chem. 33, 151 [1901]; 39, 155 [1903]; 42, 540 [1904]; vergl. Skraup, dgl. 42, 244 [1904]; Abderhalden, Chem. Centralblatt 1905, I, 891.