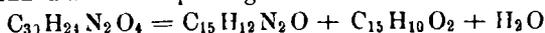


0.2150 g Subst.: 0.0671 g Ag.

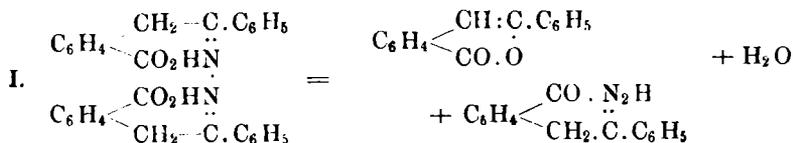
$C_{30}H_{22}N_2O_4Ag_2$. Ber. Ag 31.30. Gef. Ag 31.35.

Die Säure selbst wurde beim Erhitzen auf 230—240° unter Wasserabgabe zersetzt. Das Zersetzungsproduct war ein dunkles, zähflüssiges Oel; dieses ging beim Erwärmen mit Kalilauge theilweise in Lösung. Aus ihr fiel durch Salzsäure β -Desoxybenzoïn-*o*-carbonsäure, $C_{18}H_{12}O_2$, aus. Der von Kalilauge nicht gelöste Theil gab in Eisessiglösung mit N_2O_3 behandelt Nitroisobenzalptalimidin vom Schmp. (240°).

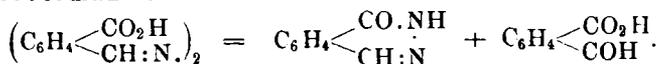
Diese Reactionen des Zersetzungsproductes lassen sich leicht erklären, wenn man eine Spaltung der Säure im Sinne der Gleichung:



d. h. in das Hydrazonanhydrid (resp. sein Umlagerungsproduct B), Isobenzalptalid und Wasser annimmt. Man kann sie als eine Azinsäure (I) auffassen, und der Zerfall durch Hitze:



wäre alsdann ähnlich dem der analog gebauten Diphtalaldehydsäure C. Liebermann's:



665. Albert Lieck: Einwirkung von Hydrazin auf *m*-Tolylisocumarin.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

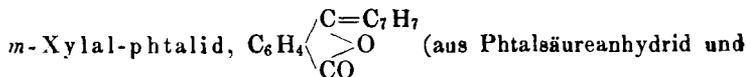
(Eingegangen am 10. November 1905.)

Im Anschluss an die vorhergehende Abhandlung von H. Wölb ling habe ich geprüft, ob Homologe des Phenylisocumarins gleichfalls Hydrazonanhydride bilden, und ob auch Letztere zur Umlagerung befähigt sind.

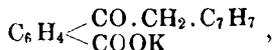
Als Ausgangsmaterial wählte ich das *m*-Xylalptalid Heilmann's¹⁾ welches ich aber nicht auf dem von ihm eingeschlagenen Wege über das Dinitrür, sondern unter Anlehnung an das von F. Bethmann²⁾ befolgte Verfahren in das isomere *m*-Tolylisocumarin verwandelte.

¹⁾ Diese Berichte 23, 3169 [1890]. ²⁾ Diese Berichte 32, 1106 [1899].

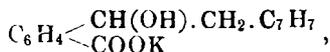
Im letzteren Fall hat man folgende Umwandlungen zu vollziehen.



m-Tolylessigsäure), wird mit dem gleichen Gewicht 33-proc. Kalilauge auf dem Wasserbade gelöst, die gelbrothe Lösung des *m*-methyldeoxybenzoïn-*o*-carbonsauren Kaliums,



mit überschüssigem Natriumamalgam reducirt zu



die Lösung desselben nunmehr auf dem Wasserbade eingedampft und die hinterbliebene harzige, braune Masse des Salzes im Aethylbenzoeatbad auf 215° 1 Stunde lang erhitzt, wo unter Austritt von 1 H₂O



d. h. das Kaliumsalz der

m-Methyl-stilben-*o*-carbonsäure

entstand. Diese fällt durch Salzsäure gelblich-weiss aus, schießt aus Alkohol in dünnen Blättchen vom Schmp. 158° an und löst sich auch leicht in Eisessig und Chloroform, nicht in Ligroïn.

0.1308 g Sbst.: 0.3841 g CO₂, 0.0724 g H₂O.

C₁₆H₁₄O₂. Ber. C 80.67, H 5.88.

Gef. » 80.08, » 6.15.

Versetzt man die Lösung der Säure in verdünntem Ammoniak mit Silbernitrat, so fällt das Silbersalz, C₁₆H₁₃O₂Ag, als voluminöser, weisser Niederschlag aus, der nach dem Auswaschen im Exsiccator ergab:

Angewandte Menge 0.1520 g. Gefunden: 0.0484 g Ag.

C₁₆H₁₃O₂Ag. Ber. Ag 31.31. Gef. Ag 31.64.

Die Umlagerung der Säure in das isomere *m*-Tolyl-isocumarin Heilmann's erfolgte genau in der von Bethmann für die *o*-Methylverbindung angegebenen Weise¹⁾ und zwar betrug die Ausbeute 44—46 pCt. der Theorie.

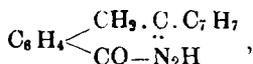
Einwirkung von Hydrazin.

Es wurde 1 g *m*-Tolylisocumarin in 13—14 ccm heissem Alkohol mit 0.5 ccm Hydrazinhydratlösung von 50 pCt. zwei Stunden lang im Einschussrohr auf 100° erhitzt. Beim Erkalten krystallisirten büschel-

¹⁾ Diese Berichte 32, 1106 [1899].

förmig angeordnete Nadeln aus. Sie wurden zur Reinigung zwei Mal aus heissem, absolutem Alkohol unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt. Ich erhielt schneeweisse, schräg abgeschnittene Platten (0.5 g). Sie sintern von 175° an und schmelzen bei 190—191°.

Der Analyse zufolge liegt das erwartete Hydrazonanhydrid,



vor.

Es ist leicht löslich in heissem Alkohol, Benzol, in kaltem Chloroform und Eisessig; schwer löslich dagegen in Aether, Ligroin, Petroläther und Wasser.

0.1267 g Sbst.: 0.3567 g CO₂, 0.0677 g H₂O. — 0.1555 g Sbst.: 14.1 ccm N (16°, 767 mm).

C₁₆H₁₄N₂O. Ber. C 76.80, H 5.60, N 11.20.

Gef. » 76.78, » 5.93, » 10.66.

Um eine Umlagerung zu bewerkstelligen, kochte ich 1 g Hydrazonanhydrid mit 20—25 ccm 20-procentiger Salzsäure einige Minuten lang. Bis auf eine geringe Harzmenge ging alles in Lösung. Aus dem Filtrat schieden sich beim Erkalten weisse Krystalle ab, die sich aus wenig heissem Alkohol umkrystallisiren liessen und alsdann den Schmp. 98—99° zeigten, mithin also etwa 100° tiefer schmolzen als das oben beschriebene Hydrazonanhydrid. (Ausbeute 0.2 g.)

Wie die Analysen zeigen, ist das Product thatsächlich isomer mit dem Hydrazonanhydrid, kann also im Hinblick auf die Beobachtungen Wölbling's wie folgt formulirt werden:



0.1224 g Sbst.: 0.3426 g CO₂, 0.0644 g H₂O. — 0.1217 g Sbst.: 12 ccm N (17°, 752 mm).

C₁₆H₁₄N₂O. Ber. C 76.80, H 5.60, N 11.20.

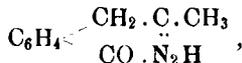
Gef. » 76.34, » 5.84, » 11.32.

Angesichts der sehr geringen Ausbeute musste ich von einer weiteren Bearbeitung der Verbindung Abstand nehmen.

Ich will nur noch hervorheben, dass ich die Umlagerung nur durch Kochen mit Salzsäure hervorrufen konnte, dass dagegen Phosphoroxchlorid, welches Wölbling bei der Phenylverbindung mit gleichem Erfolg verwenden konnte, bei dem *m*-Tolylkörper völlig versagte.

Ferner möchte ich darauf hinweisen, dass die Fähigkeit der Hydrazonanhydride obiger Constitution, sich in der erwähnten Weise umzulagern, in hohem Grade von der Art des im heterocyclischen Complex befindlichen Radicals abzuhängen scheint: während die Umlage-

rung nämlich in den beiden bisher genannten Fällen, in denen das Radical Phenyl und Toly! war, gelang, war es mir nicht möglich, eine Isomerisation bei der entsprechenden Methylverbindung,



herbeizuführen, die mir Hr. Professor Gabriel freundlichst zur Verfügung stellte, und die aus J. Gottlieb's¹⁾ Methylbenzylketon-*o*-carbon-säure, $\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$, und Hydrazin bereitet werden kann.

¹⁾ Diese Berichte 32, 964 [1899].

666. R. Stollé: Nachtrag zu der Abhandlung: »Ueber die Condensation von Acetessigester mit Phenyl-methyl-pyrazolon und die Einwirkungsproducte von Phenylhydrazin und Hydrazin auf Dehydracetsäure.

(Eingegangen am 15. November 1905.)

Hr. Dr. Georg Cohn hat mich darauf aufmerksam gemacht, dass sich die Lactonformel, die ich dem Condensationsproduct aus Acetessigester und Phenylmethylpyrazolon vom Schmp. 145⁰ gebe, bereits in seinem Buche: »Tabellellarische Uebersicht der Pyrazolderivate«, Braunschweig 1897, findet. Sie ist dort als die wahrscheinlichste Formel, allerdings ohne jedwede Erörterung, angeführt, was mir unbekannt war, da ich mich bei Durchsicht der einschlägigen Angaben auf die im Kohlenstofflexikon von M. M. Richter bezeichneten Stellen beschränkt hatte.