

Ist alles zugegeben, so erhitzt man noch so lange, bis kein Nitromethan mit den Wasserdämpfen mehr übergeht, und destilliert dann noch etwa 250 ccm Wasser ab (so lange sind noch merkliche Mengen Nitromethan darin gelöst), entfernt nun durch Absaugen aus dem Reaktionskolben die Flüssigkeit bis auf etwa 100 ccm, erhitzt wieder zum Sieden und läßt die inzwischen durch Neutralisieren von weiteren 500 g Chloressigsäure und Zufügen von Natriumnitrit hergestellte Reaktionslösung in gleicher Weise wie vorher zufließen. Durch Wiederholung dieser Vorgänge kann man ohne Unterbrechung beliebige Mengen Chloressigsäure in Nitromethan überführen.

Das so gewonnene Nitromethan, das schon in rohem Zustand fast völlig farblos ist, fängt man sofort über etwas Chlorcalcium auf. Die mit dem Nitromethan übergelassenen Wässer werden mit Kochsalz gesättigt (auf 100 ccm Flüssigkeit 30–35 g) und in einer analogen Apparatur, bei der jedoch der Destillationskolben nur ein Liter zu fassen braucht und des Tropftrichters sowie des Ablaßrohres entbehren kann, sofort wieder zu etwa $\frac{1}{3}$ abdestilliert und der Prozeß mit den dabei entstehenden Destillationswässern nochmals wiederholt. Man erhält so weitere Mengen Nitromethan. Die Reinigung erfolgt wie früher durch Destillation über wenig Quecksilberoxyd. Ausbeute beträgt 50% der Theorie. Man kann ohne Schwierigkeit an einem Tage 2 kg und mehr Chloressigsäure verarbeiten.

505. H. Ley und M. Ulrich: Zur Konstitution der Aminosäuren.

[Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Leipzig.]

(Eingegangen am 15. August 1909.)

Vorliegende Untersuchung steht in Zusammenhang mit Arbeiten über innere Komplexsalze, über die später berichtet werden soll und enthält eine Bestimmung der Konstitution aromatischer Aminosäuren auf optischem Wege. Wie wiederholt nachgewiesen worden ist, wirkt Salzbildung bei »farbigen« Verbindungen des dreiwertigen Stickstoffs in vielen Fällen hypsochrom, ohne daß gleichzeitig eine intramolekulare Umlagerung auftritt.

Am eingehendsten ist dieses bei den Anilinbasen im Ultraviolett untersucht. Wie die Versuche von Hartley, Baly und Collie¹⁾ ergeben haben, wird die Absorption der Anilinbasen und verwandter Verbindungen, bei denen infolge des ungesättigten Charakters der Aminogruppe die Absorption eine wesentliche Verschiebung gegen Rot erfahren hat, durch Salzbildung wieder nach Ultraviolett verschoben.

Auch für viele im sichtbaren Spektrum absorbierende Aminoverbindungen, hat diese Beziehung Gültigkeit. So bildet das gelbe Au-

¹⁾ Journ. Chem. Soc. 1905.

thramin¹⁾ und Dimethylanthramin, $C_6H_4(CH_2)_2C_6H_3.NH_2$ und $C_6H_4(CH_2)_2C_6H_3.N(CH_3)_2$, farblose Chlorhydrate; ferner sei an das kürzlich von Ley und v. Engelhardt²⁾ genauer untersuchte Beispiel des Aminophenylphentriazols erinnert.

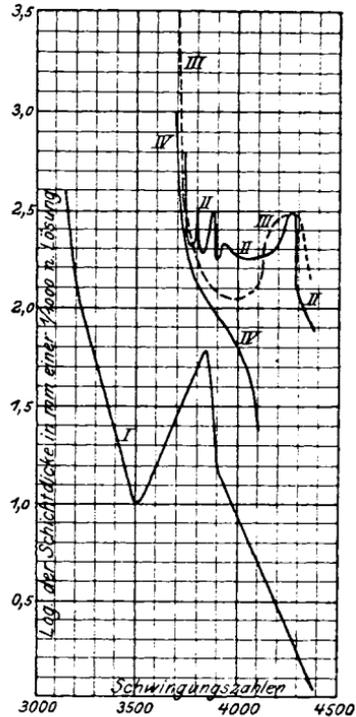
Die erwähnte Verschiebung der Absorption der aromatischen Amine $Ar.NH_2$ infolge Salzbildung trifft, wie wir fanden und wie voraussehen war, auch bei der Bildung der quaternären Ammoniumsalze aus den tertiären Basen, $Ar.N(CH_3)_2 \rightarrow Ar.N(CH_3)_3X$ zu; wie das Beispiel des Phenyl-trimethyl-ammoniumchlorids zeigt, dessen Schwingungskurve von uns untersucht wurde und zugleich mit der des Anilins und Anilinchlorhydrats bestehend graphisch dargestellt ist (s. Fig. 1).

Die kontinuierliche Absorption des in alkoholischer Lösung untersuchten Chlorids ist identisch mit der des Anilinsalzes, dagegen wurde bei dem quaternären Salze lediglich ein breites Band aufgefunden, während das Anilinchlorhydrat nach Baly außer einem breiten noch mehrere schmale Bänder enthalten soll. Das für die Versuche nötige

Phenyltrimethylammoniumchlorid wurde aus dem Jodid durch Umsetzung mit feuchtem Silberchlorid dargestellt und aus Alkohol und Äther wiederholt umkrystallisiert. Das in großen, wasserhellen Nadeln krystallisierende Salz ist äußerst hygroskopisch, löst sich leicht in Alkohol, schwerer in Chloroform.

0.173 g verbrauchten 10.1 cem $\frac{1}{10}$ -n. $AgNO_3$.

$C_9H_{11}NCl$. Ber. Cl 20.69. Gef. Cl 20.70.



- I. Anilin.
- II. Anilin-chlorhydrat.
- III. Phenyltrimethylammoniumchlorid.
- IV. Phenyltrimethylammoniumjodid.

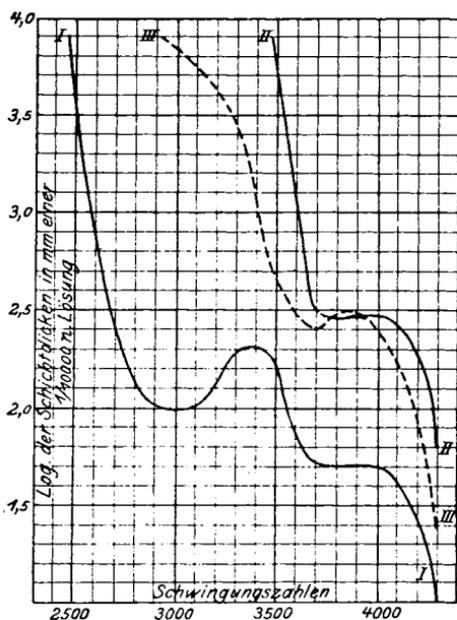
Figur I.

Das in großen, wasserhellen Nadeln krystallisierende Salz ist äußerst hygroskopisch, löst sich leicht in Alkohol, schwerer in Chloroform.

¹⁾ Liebermann, Bollert, diese Berichte **15**, 852 [1883]: **16**, 1637 [1886].

²⁾ Diese Berichte **41**, 2509 [1903].

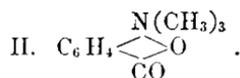
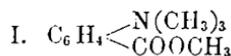
Die Schwingungskurve des Phenyl-trimethyl-ammonium-jodids, das in 0.01- und 0.001-norm. alkoholischer Lösung untersucht wurde, weist ebenfalls die Verschiebung nach Ultraviolett auf; die anfängliche Absorption ist beinahe identisch mit der des Chlorids, hingegen tritt beim Jodid lediglich kontinuierliche Absorption auf. Dieser Unterschied wird bedingt durch die Eigenabsorption des Jodions, die sich über die Absorption des Phenyltrimethylammoniums lagert. Jodion absorbiert ebenfalls lediglich kontinuierlich¹⁾.



- I. Dimethylantranilsäuremethylester.
 II. *o*-Benzbetain.
 III. Dimethylantranilsäure.

Figur 2.

Nach diesen Ergebnissen war zu erwarten, daß auch »innere Salzbildung« die Durchlässigkeit einer aromatischen Aminoverbindung vergrößert. In der Tat konnte diese Beziehung durch das Studium der besonders von Willstätter²⁾ untersuchten Isomeren, Dimethyl-antranilsäure-methylester (I) und *o*-Benzbetain (II) exakt nachgewiesen werden:



In den folgenden Tabellen sind die Grenzen der Absorption in recipr. A-E = $1/\lambda$ und die zugehörigen Schichtdicken = *d* in mm angegeben³⁾ (Fig. 2).

I. Dimethylantranilsäure-methylester in 50-proz. Alkohol.

a) 0.01-n.

<i>d</i> =	80	60	40	30	20	10	5
$\frac{1}{\lambda}$ =	2471	2496	2498	2520	2542	2590	2625

¹⁾ Dagegen absorbieren manche Jodide selektiv; über diese Versuche soll demnächst berichtet werden.

²⁾ Vergl. diese Berichte **41**, 1637 [1908].

³⁾ Diese Berichte **37**, 401 [1904].

b) 0.001-n.									
d =	40	30	25	20	17	15	12	10	8
$\frac{1}{\lambda}$ =	2666	2687	2711	2770	2803	2810	2836		
				3300	3251	3225	3225		
				3453	3453	3518	3534	3553	3593

c) 0.0001-n.									
d =	60	50	40	30	20	10			
$\frac{1}{\lambda}$ =	3658	4038	4100	4172	4237	4295			

II. Isomeres Betain in 50-proz. Alkohol.

a) 0.01-n.									
d =	80	60	40	30	20	10	5		
$\frac{1}{\lambda}$ =	3490	3518	3559	3570	3593	3656	3660		

b) 0.001-n.									
d =	40	35	30	25	20	17	15	10	8
$\frac{1}{\lambda}$ =	3667	3678	3698	4067	4172	4195	4195	4286	4295
		3799	3799						
		3900	4038						

c) in 0.0001-normal Lösung ist das Betain fast völlig durchlässig. Die Lösung des Betains in absolutem Alkohol gab fast gleiche Werte.

Somit hat die kontinuierliche Absorption des Esters durch die Betainbildung eine sehr wesentliche Verschiebung (gegen 100 Wellenlängen) nach Ultraviolett erfahren, gleichzeitig tritt die selektive Absorption beim Betain mehr zurück.

Auf Grund dieser Regelmäßigkeit wird man imstande sein, spektralchemisch festzustellen, ob einer aromatischen Aminosäure, z. B. $\text{NH}_2 \cdot \text{X} \cdot \text{COOH}$, eine offene oder geschlossene Konstitution zukommt und zwar durch Vergleich der Absorptionsspektren der Säuren:

$\text{NH}_2 \cdot \text{X} \cdot \text{COOH}$; $\text{NH}(\text{R}) \cdot \text{X} \cdot \text{COOH}$; $\text{NR}_2 \cdot \text{X} \cdot \text{COOH}$ mit den Estern:
 $\text{NH}_2 \cdot \text{X} \cdot \text{COOR}$; $\text{NH}(\text{R}) \cdot \text{X} \cdot \text{COOR}$; $\text{NR}_2 \cdot \text{X} \cdot \text{COOR}$ ($\text{R} = \text{CH}_3$ oder C_2H_5).

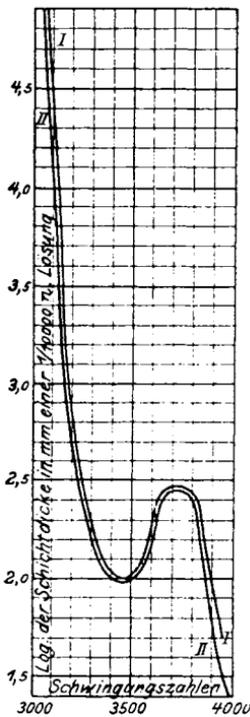
Besitzen Ester und Säure gleiches Spektrum, so ist für letztere die offene Struktur wahrscheinlich; ist eine Differenz vorhanden, derartig, daß die Säure durchlässiger ist als der Ester, so liegt in der Säure ein »inneres Salz« vor, sie ist betainartig konstituiert.

Hierbei ist von dem von Hartley¹⁾ in vielen Fällen aufgefundenen Satze Gebrauch gemacht, daß die Absorption einer Säure durch Überführung in den Methyl- oder Äthylester nur eine geringe Verschiebung nach Rot, nicht aber eine wesentliche Änderung der spektralen Charakteristik erfährt.

¹⁾ Phil. Trans. [I] **170**, 257 [1879]; Journ. Chem. Soc. **75**, 640.

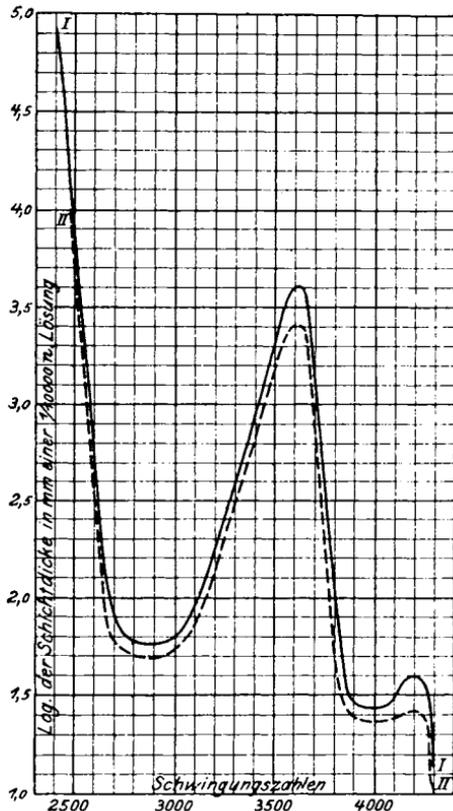
II. Anwendungen des Prinzips.

Wie wir fanden, besitzen Anilino-essigsäure, $\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{COOH}$, und ihr Äthylester fast völlig identische Spektren (s. Fig. 3), was für die »offene« Struktur der Säure spricht, die übrigens noch durch das elektrische Verhalten der Säure durchaus bewiesen wird, vor allem durch die hohe Dissoziationskonstante $k = 3.8 \times 10^{-5}$, die die der Essigsäure $k = 1.8 \times 10^{-5}$ wesentlich übertrifft und den Umstand, daß für die Säure das Ostwaldsche Verdünnungsgesetz strenge Gültigkeit hat.



I. Anilinoessigsäure.
II. Anilinoessigsäure.

Figur 3.



I. Monomethylanthranilsäure.
II. Monomethylanthranilsäuremethylester.

Figur 4.

Für die das charakteristische Band (s. Fig. 3) enthaltende 0.001-n. Lösung fanden wir folgende Schwingungszahlen:

Anilino-essigester in absolutem Alkohol.

0.001-n.						
d =	40	30	20	10	8	5
$\frac{1}{\lambda}$ =	3235	3240	3291	3391	3900	3940
		3640	3616	3500		
		3800	3846	3875		

Anilino-essigsäure in absolutem Alkohol.

0.001-n.							
d =	40	30	25	20	10	8	5
$\frac{1}{\lambda}$ =	3225	3235	3278	3291	3404	3871	3900
			3648	3640	3500		
			3800	3822	3871		

2. Auch Monomethyl-anthranilsäure und ihr Ester sind isospektral zu nennen, obgleich einige Abweichungen vorhanden sind. Beide Kurven weisen übereinstimmend ein Band von außerordentlicher Tiefe auf, dessen Boden bei $2900 = \frac{1}{\lambda}$ liegt, an das sich im äußersten Ultraviolett noch ein zweites sehr flaches und daher schwierig genau festzustellendes Band anschließt (Fig. 4).

Monomethyl-anthranilsäure in absolutem Alkohol.

a) 0.1-n.									
d =	80	60	50	40	30	20	10	5	
$\frac{1}{\lambda}$ =	2432	2435	2455	2460	2465	2471	2490	2510	
b) 0.01-n.									
d =	40	35	30	25	20	17	15	12	10
$\frac{1}{\lambda}$ =	2520	2520	2523	2525	2542	2545	2545	2550	2572
	3593	3579	3550	3534	3518	3490	3490	3485	3404
	3650	3655	3660	3667	3685	3690	3692	3701	3701
c) 0.001-n.									
d =	80	60	50	40	30	20	10	6	5
$\frac{1}{\lambda}$ =	2580	2591	2595	2600	2610	2625	2670	2772	3832
	3404	3352	3309	3291	3260	3225	3113	3037	
	3714	3721	3730	3736	3752	3754	3782	3802	
d) 0.0001-n.									
d =	40	35	30	25	20				
$\frac{1}{\lambda}$ =	3846	3846	3871	4295	4295				
	4146	4146	4124						
	4195	4268	4268						

Monomethyl-anthranilsäure-methylester in absolutem Alkohol.

a) 0.01-n.									
d =	80	60	50	40	30	25	20	10	8
$\frac{1}{\lambda}$ =	2475	2496	2496	2496	2496	2498	2520	2525	2542
						3640	3593	3485	3453
						3650	3655	3690	3690
b) 0.001-n.									
d =	60	50	40	30	20	10	8		
$\frac{1}{\lambda}$ =	2565	2565	2580	2595	2595	2630	2666		
	3366	3352	3315	3291	3225	3113	3101		
	3710	3720	3721	3736	3752	3755	3799		
c) 0.0001-n.									
d =	60	50	40	30	25	20	17	10	
$\frac{1}{\lambda}$ =	2687	2803			3871	3900			
	3037	3037			4146	4000			
	3799	3805	3810	3846	4260	4260	4286	4295	

Die Kurven in 50-prozentigem Alkohol sind anscheinend etwas abweichend, die geringen Verschiedenheiten erklären sich wahrscheinlich teilweise durch den Einfluß der Lösungsmittel.

3. Dimethyl-anthranilsäure und ihr Ester sind Beispiele typisch heterospektraler Verbindungen. Die Säure wurde nach Willstätters Angaben erhalten in Form weißer Nadeln; der Ester stellt, ebenfalls nach Willstätter dargestellt, eine schwach gelbliche Flüssigkeit dar; trotz mehrfacher Destillation in sehr hohem Vakuum gelang es nicht, ihn farblos zu erhalten.

Dimethylanthranilsäure, für die folgende Schwingungszahlen erhalten wurden:

a) 0.01-n.									
d =	80	60	50	40	30	20	10	5	
$\frac{1}{\lambda}$ =	2910	3078	3125	3225	3312	3366	3433	3518	
b) 0.001-n.									
d =	40	35	30	25	20	10	5		
$\frac{1}{\lambda}$ =	3553	3648	3660	3690	4067	4185	4260		
			3799	3799					
			3900	4010					
c) 0.0001-n.									
d =	40	30	25						
$\frac{1}{\lambda}$ =	4260	4286	4295						

zeigt, wie besonders die graphische Darstellung erkennen läßt (s. Fig. 2) nur ein äußerst flaches Band und unterscheidet sich vor allem von

ihrem Ester durch die ungleich größere Durchlässigkeit; die Verschiebung der anfänglich kontinuierlichen Absorption beträgt ca. 500 rec. A.-E.

Dagegen weist Dimethylantranilsäure eine auffallende spektrale Ähnlichkeit mit dem Betain auf, zumal das Band in beiden Fällen ungefähr an der gleichen Stelle liegt. Die anfängliche Verschiedenheit bei der kontinuierlichen Absorption beider Kurven ist wohl darauf zurückzuführen, daß in dem einem Falle Wasserstoff, in dem andern eine Alkylgruppe mit dem Stickstoffatom in Beziehung steht.



Danach ist aber eine konstitutive Verschiedenheit der Mono- und Dimethylantranilsäure bewiesen, derartig, daß letzterer eine betainartige Struktur zukommt. Zu dem gleichen Resultat ist bekanntlich auch J. Walker¹⁾ auf Grund von Messungen der Säure- und Basenkonstanten dieses amphoteren Elektrolyten gelangt.

Es soll bei dieser Gelegenheit hervorgehoben werden, daß auch Fluorescenzmessungen bei der Antranilsäure und den substituierten Säuren zu gleichen Resultaten bezüglich der Konstitution führten.

4. Eine ähnliche spektrale Verschiedenheit zeigten Piperidinessigsäure und ihr Ester, $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N.CH}_2\text{COOH}$ und $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N.CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$, die beide kontinuierlich absorbieren. Erstere Verbindung ist äußerst durchlässig; wir fanden:

$$\begin{array}{l} 0.1\text{-}n. \\ d = \quad 75 \quad 60 \\ \frac{1}{\lambda} = \quad 4276 \quad 4295 \end{array}$$

Während der Ester eine wesentliche Verschiebung nach Rot zeigt:

$$\begin{array}{l} 0.1\text{-}n \\ d = \quad 80 \quad 40 \quad 20 \quad 10 \quad 5 \\ \frac{1}{\lambda} = \quad 3648 \quad 3685 \quad 3701 \quad 3846 \quad 3932 \end{array}$$

$$\begin{array}{l} 0.01\text{-}n. \\ d = \quad 40 \quad 30 \quad 20 \quad 12 \\ \frac{1}{\lambda} = \quad 3981 \quad 4035 \quad 4237 \quad 4295 \end{array}$$

Die Verschiebung des Absorptionsspektrums der aromatischen Aminoverbindungen infolge Salzbildung wird zweifellos bedingt durch die Gegenwart des Benzolkerns und seine direkte Verknüpfung mit dem ungesättigten Stickstoffatom. Bei aliphatischen Aminen ist eine derartige Verschiebung anscheinend nicht vorhanden.

¹⁾ Ztschr. f. physikal. Chem. 57, 600.

Für Triäthylamin und Piperidin fanden wir z. B. folgende Zahlen:

N(C ₂ H ₅) ₃ 0.1-n.; absolut. Alkohol.							
d =	80	50	30	20	15	10	5
$\frac{1}{\lambda}$ =	3846	3900	3960	3981	4029	4067	4172

N(C ₂ H ₅) ₃ .HCl 0.1-n.; absolut. Alkohol.							
d =	80	50	30	20	15	10	5
$\frac{1}{\lambda}$ =	3685	3752	3871	4286		4295	

(CH ₂) ₅ NH 0.1-n.; absolut. Alkohol.							
d =	80	50	30	20			
$\frac{1}{\lambda}$ =	4000	4146	4260	4295			

(CH ₂) ₅ NH.HCl 0.1-n.; absolut. Alkohol.							
d =	200	150	100	80	50		
$\frac{1}{\lambda}$ =	3846	3932	4195	4286	4295		

Eine eingehende Untersuchung der Salzbildung bei andern aliphatischen und aromatischen Aminoverbindungen in spektroskopischer Beziehung ist in Angriff genommen.

III. Methodisches.

Die eingangs erwähnte spektrophotographische Untersuchung des Phenyl-trimethyl-ammoniumjodids bereitet verschiedene Schwierigkeiten, die ihren Grund in einer gewissen Unzulänglichkeit aller Methoden haben, die diskontinuierliche Spektren benutzen.

Wendet man bei dem genannten Stoffe das Eisenbogenspektrum an, so glaubt man zwischen 3766 und 3799 (ca. 20—12 mm 0.01-n.) ein Band zu erkennen; dieses Band wird jedoch dadurch vorgetäuscht, daß das Eisenbogenspektrum in der genannten Region zwei starke Endlinien und dazwischen nur verhältnismäßig schwache Linien aufweist. Wir haben nun Versuche mit einem Funkenspektrum angestellt, indem wir den Induktionsfunken zwischen zwei Metallspitzen überschlagen ließen, die einerseits aus Aluminium, andererseits aus einer Legierung von Cadmium und Zinn (Eder) bestanden; in dem betreffenden Bereich ist jetzt die Linienverteilung wesentlich günstiger, so findet sich z. B. eine mittlere Linie von größerer Intensität vor. Der Abstand des Funkens vom Spektrographen betrug etwa 100 cm, die Belichtungszeit 2 Minuten. Die Photogramme zeigten, daß bei größeren Schichtdicken (20—15 mm 0.01-n.) sämtliche Linien des Intervalls fehlen, bei 12 mm tritt die links gelegene starke Doppellinie auf, bei 10 mm tritt neben dieser Linie auch die rechts gelegene auf, und die mittlere, wesentlich schwächere ist gerade eben sichtbar; bei 8 mm

erscheinen sämtliche stärkeren Linien des Intervalls deutlich. Danach ist die Existenz eines Bandes in diesem Gebiete so gut wie ausgeschlossen; Gleiches dürfte vom Phenyltrimethylammoniumchlorid gelten, weshalb auch auf die Wiedergabe des Bandes in Fig. 1 verzichtet wurde. Nach allem sind aber auch die schmalen Bänder beim Anilinchlorhydrat zweifelhaft geworden; zur endgültigen Entscheidung dieser Frage sollen die beschriebenen, ziemlich mühsamen Versuche auch auf die Chlorhydrate einiger Anilinbasen ausgedehnt werden.

506. Ernst Muckermann: Über die Bildung von Nitrosopyrazolidonen und Pyrazolonen aus Hydraziden ungesättigter Säuren.

[Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Heidelberg.]

(Eingegangen am 14. August 1909.)

Von primären Hydraziden ungesättigter Säuren ist bis jetzt nur Fumar-hydrazid bekannt geworden, das mit salpetriger Säure in normaler Weise das entsprechende Fumarazid liefert. Hr. Geheimrat Curtins hatte die Güte, mir die weitere Bearbeitung dieses Gebietes zu überlassen. Die unerwarteten Ergebnisse bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf die Hydrazide ungesättigter einbasischer Säuren veranlaßt mich, darüber in Kürze zu berichten.

Zimtsäure- und Crotonsäureester liefern mit Hydrazinhydrat die entsprechenden primären Hydrazide; Zimtsäure-hydrazid, $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$, bildet eine weiße, schön krystallisierende Substanz, während Crotonsäure-hydrazid, $CH_3 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$, nur als dicker Sirup erhalten werden konnte. Mit Salzsäure entstehen aus beiden Hydraziden normale salzsaure Salze und mit Aldehyden und Ketonen gut krystallisierende Kondensationsprodukte in der für primäre Hydrazide charakteristischen Weise.

Dagegen gelingt es nicht, mit salpetriger Säure die erwarteten Azide zu erhalten, obgleich nach neuesten Untersuchungen von Forster¹⁾ Cinnamoylazoimid, $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot N_2$, auf anderem Wege durch Einwirkung von Natriumazid auf Zimtsäurechlorid leicht dargestellt werden kann. Läßt man auf die wäßrige Lösung der salzsauren Salze Natriumnitrit einwirken, so scheiden sich in beiden Fällen

¹⁾ Journ. Chem. Soc. **95**, 437.