

Methylrotlösung, schüttelten kräftig um und beobachteten nach längstens 24 Stunden einen Farbumschlag nach Gelb, wenn das Glas Alkali abgab. Solche Gläser sind aus den Versuchen auszuschalten. Obwohl diese Tatsache bekannt ist (Zsigmondy, Mylius), glauben wir mit Rücksicht auf die einfache Prüfung des Glases mit Methylrot die Methode hier anführen zu können, da sie leichter ausführbar ist, als die von Mylius angegebene, durch Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit des Wassers, welches mit dem gepulverten Glas behandelt wurde.

Die auf diese Weise hergestellten Goldlösungen sind so sensibel, daß Umschläge nach Blau zuweilen in Gläsern beobachtet wurden, die die Farbe des Methylrots innerhalb 24 Stunden unverändert ließen. Es ist selbstverständlich, daß wir in allen Versuchen peinlichst gereinigte, ausgedämpfte Gläser verwendet haben. Auf die Bedeutung der hier erwähnten Prüfungsmethode zur Feststellung der Brauchbarkeit eines Glases speziell für biologische Zwecke (z. B. Toxin-Bereitung) kommen wir andren Orts zurück.

Diese Methode der Darstellung kolloiden Goldes durch Zusatz salpetriger Säure reiht sich den bisherigen, auf Reduktionswirkungen beruhenden an, hat zwar den Nachteil, daß Spuren von Elektrolyten in der Lösung sind, die aber praktisch wohl kaum in Betracht kommen können. Der große Vorteil der Methode liegt aber darin, daß man mit Sicherheit Goldlösungen mit gleich großen Goldteilchen herstellen kann, eine Forderung, deren Erfüllung The Svedberg¹⁾ als für die Kolloidforschung notwendig hält. Wir glauben hier einen Beitrag zur Ausfüllung dieser Lücke gebracht zu haben.

206. J. Lifschitz:

Umlagerung und Salzbildung bei Hydrazo-ketonen.

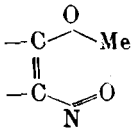
(Eingegangen am 26. März 1914.)

Wie ich vor einiger Zeit²⁾ an neuem experimentellen Material zeigte, läßt sich die Polychromie der Oximido-keton-Salze im Einklange mit der von A. Hantzsch entwickelten Auffassung auf Umlagerung und Nebenvalenz-Betätigung innerhalb der Gruppe X.C(NOMe).CO. zurückführen. Hierbei tritt im sichtbaren Teil des Spektrums das

¹⁾ The Svedberg, B. 47, 21 [1914].

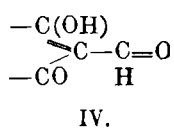
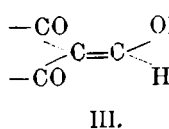
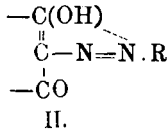
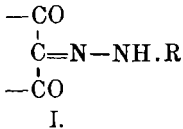
²⁾ B. 46, 3233 [1913].

typische Absorptionsband des NO-Chromophors mehr oder weniger ausgeprägt hervor, während die Bildung eines »Nebenvalenz-Ringes«



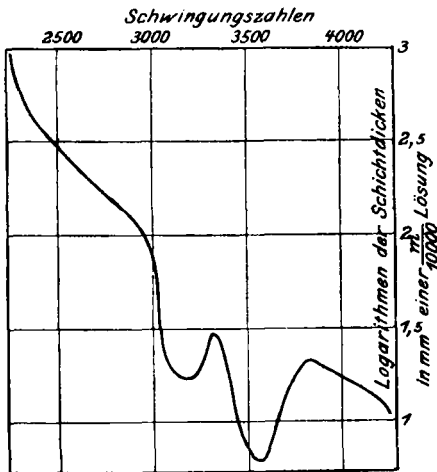
ebenso wie bei konjugierten *aci*-Nitrokörpern und konjugierten Enolsalzen von der Ausbildung eines intensiven Ultraviolettbandes bei ca. $\frac{1}{10000}$ betragender Konzentration begleitet ist.

Hiernach müßte Polychromie auch bei andren umlagerungsfähigen Stoffen auftreten können, so sollten Hydrazodiketone I unter partieller Umlagerung zu farbigen Azo-enolen II



polychrome Salze liefern. Bei [Hydroxy-methylen]-diketonen III, deren Chromophor bei einer Umlagerung IV nur unwesentlich geändert wird, und die auch im freien Zustand konjugierte Stoffe darstellen¹⁾, wären dagegen nur einfarbige, der freien Säure optisch ähnliche Salze zu erwarten.

Tafel I.



Natriumsalz des Hydroxymethylen-indandions in Wasser und mit überschüssiger Salzsäure

Diese Folgerungen bestätigten sich nun in der Tat insofern, als einmal das gelbe [Hydroxy-methylen]-indandion nach Tafel I mit seinen Salzen so gut wie optisch identisch befunden wurde, andererseits das gelbe Kuppelungsprodukt des Dimethyl-dihydroresorcins mit Diazoniumchlorid, gelborange bis rote Salze mit farblosen Metallen zu liefern vermag, deren Farbe sich ebenfalls mit steigendem Atomgewicht des Metalls vertieft. Überdies war es hier im Gegensatz zu den

¹⁾ Dies geht besonders aus dem häufig verschiedenen chemischen Verhalten von Äthoxy- und Hydroxy-methylen-Verbindungen sowie deren Salzen hervor, wie es z. B. erst kürzlich wieder bei der Reduktion Kötz und Schäfer, C 1914, I, 528 beobachteten.

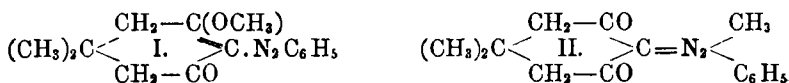
Oximidoketonen möglich, sowohl den Hydrazon- als den Azo-enol-Typus in den isomeren Methylderivaten festzulegen.

Wenn danach nun Polychromie auch bei Hydrazo-ketonen auftreten kann, so muß doch hervorgehoben werden, daß sie wenigstens bei einfacheren Stoffen dieser Klasse viel weniger ausgeprägt erscheint als bei den Oximidverbindungen. Chromotropie und innere Komplexsalze zweiter Art wurden vorläufig nicht beobachtet. Wie mannigfache Farberscheinungen jedoch auch bei komplizierteren Hydrazo-ketonen auftreten können, zeigt das Beispiel des von Stobbe und Funcke¹⁾ studierten Phenylindon-essigsäureester-phenylhydrazons.

Die optische Methode liefert gleichzeitig in eleganter Weise Aufschluß über die viel umstrittene Frage nach der Konstitution der Kuppelungsprodukte von Diazoniumchlorid mit 1.3 Diketonen, die mit rein chemischen Mitteln bekanntlich nicht zu entscheiden war.

Die ersten Versuche in dieser Richtung rühren von Baly, Tuck und Marsden²⁾ her. Der spektroskopische Vergleich der Hydrazo-ketone mit den entsprechenden Osazonen einerseits, ihren Salzen andererseits führte diese Forscher zu dem Schlusse, daß erstere echte Hydrazo-, letztere Azo-enol-Verbindungen seien. Dieser Schluß ist aber, wie aus dem Folgenden hervorgeht, keineswegs allgemein richtig.

Das schwefelgelbe Kuppelungsprodukt von Dimethyl-dihydroresorcin mit Diazoniumchlorid liefert nämlich bei der Methylierung einen schön krystallisierten roten Ester, der sich durch leichte Verseifbarkeit und durch Spaltung bei der Reduktion in Anilin und primäres Amin als Azo-enolester I charakterisieren läßt. Das isomere Phenyl-methyl-hydrazon II gewinnt man dagegen durch Umsetzung von



Phenyl-methyl-hydrazin mit Dibrom-dimethyl-dihydroresorcin in schneeweißen, glänzenden Blättchen. Der optische Vergleich der drei Stoffe (Taf. II.) lehrt nun, daß das Kuppelungsprodukt selbst eine Azo-enol-Verbindung sein muß.

Im Spektrum der rot- bis orangefarbigen Salze lagert sich über das Band des Azo-enol-Körpers ein Nebenvalenz-Band (Konjugationsband) bei ca. 3600 Schwingungseinheiten wie bei den von Baly untersuchten Hydrazo-monoketonen³⁾. Im sichtbaren Spektrum er-

¹⁾ Funcke, Diss. Leipzig 1910.

²⁾ Soc. 1907, I, 1572.

³⁾ Daß die Nebenvalenz auch hier tatsächlich zum Azostickstoff geht, lehrt die optische Analogie der Campherchinon-phenylhydrazonsalze.

Beim Verdunsten der ebenfalls rein gelben Pyridinlösung erhält man das Pyridinsalz in gelben, durchsichtigen Täfelchen.

Die neutralen Alkalisalze erhält man in gelb-orangen bis rot-orangen Nadelchen durch Zusatz von Äthylat und Äther zur alkoholischen Lösung der Säure, ihre Alkohollösungen zeigen bei ca. $\frac{1}{100}$ -Konzentration tiefrote Farbe.

Na-Bestimmung: 0.1997 g Sbst.: 0.0528 g Na_2SO_4 , entspr. 8.57% Na.
 $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}_2\text{Na}$. Ber. Na 8.66.

K-Bestimmung: 0.2513 g Sbst.: 0.0755 g K_2SO_4 , entspr. 13.49% K.
 $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}_2\text{K}$. Ber. K 13.88.

Das Silbersalz fällt als dunkelroter Niederschlag beim Zusatz von wäßrigem AgNO_3 zur Lösung der Alkalisalze; es ist vollkommen unlöslich in Wasser wie in organischen Medien.

Ag-Bestimmung: 0.1151 g Sbst.: 0.0464 g AgCl , entspr. 30.35% Ag.
 $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}_2\text{Ag}$. Ber. Ag 30.76.

Der Methyl ester wird aus dem Silbersalze mit Jodmethyl bei 80° , weit besser aber durch Methylierung mit Dimethylsulfat in soda-alkalischer wäßriger Lösung erhalten. Durch mehrfaches Umkrystallisieren aus siedendem Alkohol erhält man ihn in roten, glänzenden Prismen vom Schmp. 143° .

Stickstoffbestimmung: 0.1321 g Sbst.: 13.1 ccm N_2 (22° , 723 mm), entspr. 10.92% N_2 .

$\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{N}_2$. Ber. N_2 10.85.

Der Ester löst sich mit je nach der Konzentration roter bis rot-oranger Farbe in organischen Medien. Alkali verseift sehr leicht zur Phenylazo-Verbindung zurück. Warme, salzsaure Zinnchlorür-Lösung reduziert glatt unter Aufspaltung zu primärem Amin und Anilin, welches letzteres aus der entzintten und alkalisierten Reaktionslage mit Dampf abgeblasen und durch Chlorkalk, sowie durch Diazotierung und Kuppeln mit β -Naphthol identifiziert wurde.

Der anilin-freien, alkalischen Mutterlage konnten durch Äther geringe Mengen eines festen, alkohol-löslichen Stoffes entzogen werden, der sich durch Isonitril- und Senföhl-Reaktion als primäres Amin charakterisieren ließ¹⁾.

Der Methyl ester ist demnach ein echter Azo-enoläther.

2.2 - Dibrom - dimethyl - dihydroresorcin, schon von P. Haas²⁾ kurz erwähnt, erhält man am besten beim Versetzen wäßrig

¹⁾ Versuche zu einer Methoxylbestimmung mittels Phenylisocyanats nach Beckmann führten zu keinem befriedigenden Resultat.

²⁾ Soc. 89, 189 [1906].

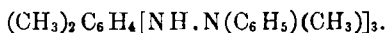
alkoholischer Sodalösung des Dimethyl-dihydroresorcins mit Bromwasser oder alkoholischer Bromlösung. Aus siedendem Alkohol umkrystallisiert, bildet es glänzende, flache, weiße Nadeln vom Schmp. 135°. Mit *α*-Phenyl-methyl-hydrazin reagiert es stürmisch unter Bildung einer Mono- oder Trihydrazo-Verbindung, je nach den Versuchsbedingungen, ist also wirklich Dibrom-2,2-dimethyl-5-cyclohexandion-1,3.

1. Beim Eintragen von *α*-Phenyl-methyl-hydrazin (1 Mol.) in die kalte, alkoholische Lösung des Dibromids tritt unter starker Erwärmung und Rotfärbung eine heftige Reaktion ein, als deren Produkt beim Abdunsten des Alkohols neben viel rotem Harz blaßgelbe Kryställchen hinterbleiben. Aus Alkohol umkrystallisiert, bildet der Körper gelbliche, glänzende Nadelchen vom Schmp. 224°.

Mikro-Stickstoffbestimmung: 2.995 mg Sbst.: 0.5126 ccm N₂ (25°, 714 mm), entspr. 18.46% N₂.

C₇₉H₃₄N₆. Ber. N₂ 18.03.

Der Körper ist demnach das Trihydrazo-Derivat



2. Im Gegensatz zu den Erfahrungen A. M. Whiteleys bei Alloxan-dibromiden, erhält man im vorliegenden Falle bei Anwendung von salzsaurem Phenyl-methyl-hydrazin nicht nur kein Hydrazodiketon sondern überhaupt nur rote, alkohol-lösliche Harze.

3. Wendet man, um die enolisierbaren CO-Gruppen zu schützen, Pyridin als Reaktionsmedium an, so erhält man als Produkt einer heftigen Reaktion neben Harzen ein Gemisch des erwähnten Trihydrazons mit dem Hydrazo-diketon (CH₃)₂C₆H₄O₂[N₂(C₆H₅)(CH₃)], das einen Schmelzpunkt von 160° zeigt und nur sehr schwierig zu zerlegen ist.

Mikro-Stickstoffbestimmung: 5.325 mg Sbst.: 0.630 ccm N₂ (21°, 720 mm), entspr. 13.02% N₂.

C₁₅H₁₈O₂N₂. Ber. N₂ 10.85.

4. Fast rein erhält man diesen Monohydrazo-Körper in alkoholischer Lösung bei Anwesenheit von Kaliumäthylat. Das vom Bromkalium abfiltrierte rote Reaktionsgemisch wird bei gewöhnlicher Temperatur abgedunstet, der Rückstand durch Waschen mit wenig kaltem Alkohol von Harz befreit und die hinterbleibenden Krystalle mehrfach aus siedendem Alkohol umkrystallisiert. Schmp. 170°.

Mikro-Analysen: 3.33 mg Sbst.: 0.36 ccm N₂ (14°, 706 mm), entspr. 11.95% N₂. — 3.305 mg Sbst.: 0.353 ccm N₂ (21°, 743 mm), entspr. 12.12% N₂. — 4.232 mg Sbst.: 10.945 mg CO₂, 2.78 mg H₂O, entspr. 70.5% C, 7.35% H₂.

C₁₅H₁₈O₂N₂. Gef. N₂ 10.85, C 69.77, H₂ 6.98.

Völlig rein erhält man das Hydrazodiketon durch fraktionierte Krystallisation aus Benzol, in dem es leichter als das Trihydrazon

löslich ist, in schneeweißen, weichen, glänzenden Blättchen vom Schmp. 179°.

3.594 mg Sbst.: 0.351 ccm N₂ (20°, 726 mm), entspr. 10.87% N₂.

Es ist leicht farblos löslich in heißem Alkohol, löslich in organischen Medien. Isomere Formen, wie sie A. M. Whiteley bei den entsprechenden Alloxan-Derivaten beobachtete, konnten nicht gefunden werden.

[Hydroxy-methylen]-indandion wurden nach Errera¹⁾ durch Kochen von Indandion²⁾ mit Orthoameisenester und Acetanhydrid erhalten. Zur Darstellung des Natriumsalzes wurde die alkoholische Suspension der Hydroxymethylen-Verbindung mit der berechneten Menge wäßriger Sodalösung versetzt, und das ausgeschiedene Salz in bekannter Weise umkristallisiert. Aus der Lösung des Natriumsalzes fällt Silbernitrat das entsprechende Silbersalz als gelben, käsigen Niederschlag.

Die spektroskopischen Messungen wurden im Chemischen Laboratorium der Universität Leipzig ausgeführt, dessen Leiter, Hr. Geh. Rat Prof. Dr. A. Hantzsch, ich auch an dieser Stelle meinen besten Dank für sein freundliches Entgegenkommen aussprechen möchte.

Zürich, Chemisches Laboratorium der Universität.

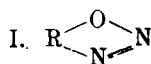
207. A. Klemenc:

Über die Bildung des *o*-Nitro-*p*-diazonium-phenols.

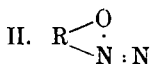
Ein Beitrag zur Konstitutionsfrage der »Diazophenole«.

(Eingegangen am 15. April 1914.)

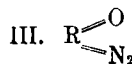
Den sogenannten Diazophenolen kann man drei mögliche Konstitutionsformeln zuschreiben:



Diazo-Typus



Diazonium-Typus



Chinondiazid-Typus

In letzter Zeit wird Formel III für die »Diazophenole« vorgezogen, welche besonders von Hantzsch³⁾ auf Grund seiner optischen Messungen, ferner nach den Beobachtungen von Jacobson⁴⁾ und namentlich von Wolff⁵⁾ über diese Körperklasse, vertreten wird.

¹⁾ G. 32, II, 330; 33, I, 417.

²⁾ Hr. cand. chem. Jean Poupardin stellte mir freundlichst eine größere Menge von Indandion-carbonsäureester zur Verfügung, wofür ich ihm auch an dieser Stelle bestens danken möchte.

³⁾ B. 35, 888 [1902]; 45, 3011 [1912].

⁴⁾ A. 277, 219 [1893].

⁵⁾ A. 312, 119 [1900].