

**206. K. v. Auwers: Vermischte Beobachtungen über Phenylhydrazone, Semicarbazone und Anile.**

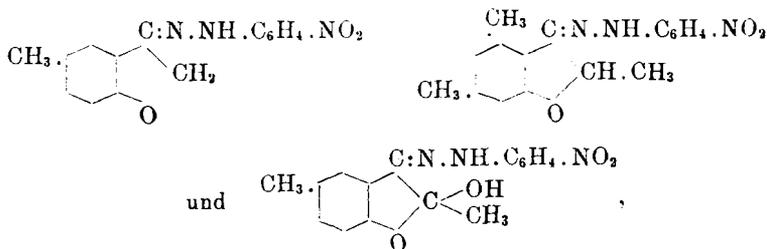
(Eingegangen am 2. Oktober 1917.)

Es wurde kürzlich<sup>1)</sup> mitgeteilt, daß gewisse Phenylhydrazine, in erster Linie das *para*-Nitroderivat, den sauerstoffhaltigen Ring der Cumaranone aufzuspalten vermögen, wobei als Endprodukte der Reaktion Osazone monocyclischer *o*-Oxydiketone entstehen. Zweifelhaft blieb dabei, ob bei diesem Prozeß zunächst die normalen Phenylhydrazone jener Ketone gebildet werden und erst dann durch Anlagerung eines zweiten Moleküls des Hydrazins die Ringsprengung erfolgt, oder ob die Reihenfolge der Vorgänge umgekehrt ist. Da die Entscheidung dieser Frage für die Ermittlung der Beziehungen zwischen der Struktur der Cumaranone und der Festigkeit ihres Furanringes von Bedeutung war, wurde eine Reihe solcher Hydrazone und Osazone etwas genauer untersucht. Das Wesentliche der dabei gemachten Beobachtungen ist im Folgenden zusammengestellt. Gleichzeitig soll dabei über verwandte Erscheinungen an Semicarbazonen und Anilen berichtet werden.

**A. Phenylhydrazone.**

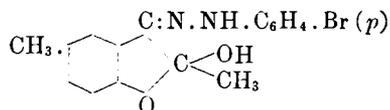
Die Aufspaltung des Cumaranonringes durch Nitrophenylhydrazin erfolgt meist so leicht, daß man in der Regel selbst bei vorsichtigem Arbeiten in der Kälte nicht die Monoderivate der angewandten Ketone, sondern ausschließlich oder wenigstens als Hauptprodukt die Osazone der Oxydiketone erhält. Ähnlich verläuft die Reaktion, wenn man statt der Cumaranone deren 1-Oxyderivate verwendet.

In einzelnen Fällen gelang es jedoch, die primären Reaktionsprodukte zu fassen und in reinem Zustande darzustellen, nämlich die Verbindungen:



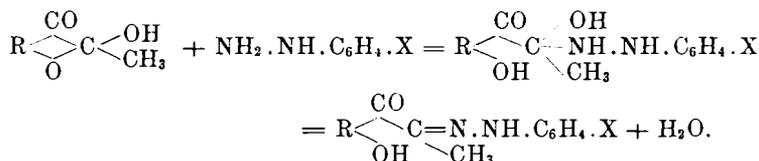
<sup>1)</sup> Auwers und W. Müller, B. 50, 1149 [1917].

denen sich noch das Bromderivat



anschließt.

Die Konstitution der ersten beiden Substanzen ergibt sich ohne weiteres aus ihrer prozentischen Zusammensetzung; bei den beiden anderen läge die Möglichkeit vor, daß sie Phenylhydrazone monocyclischer Diketone darstellen, die in folgender Weise entstanden sein könnten:

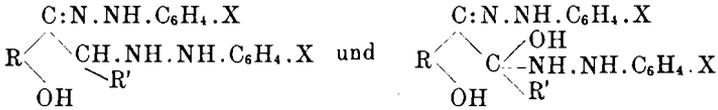


Dann müßten die Körper aber Phenol-Charakter besitzen und in wäßrigen Laugen löslich sein; denn es ist nicht anzunehmen, daß ein Phenylhydrazinrest am  $\beta$ -ständigen Kohlenstoffatom der Seitenkette ein Oxyketon alkalionlöslich machen könnte, ähnlich der Wirkung, die jener Rest mitunter in  $\alpha$ -Stellung tatsächlich ausübt. Bei dem Nitroderivat ist allerdings eine Entscheidung nicht möglich, da Nitrophenylhydrazone an sich mehr oder weniger stark sauren Charakter haben; aber die Bromverbindung ist in wäßrigem Alkali ganz unlöslich, entspricht also der angenommenen Formel.

Es wurde auch versucht, den Ort des eingetretenen Hydrazinrestes dadurch festzustellen, daß man auf die Oxy-cumaranone *p*-Brom- und *p*-Nitro-phenylhydrazin nach einander in verschiedener Reihenfolge einwirken ließ, um dann die Struktur der entstandenen gemischten Osazone durch Vergleich mit Präparaten, die auf anderen Wegen dargestellt werden sollten, zu ermitteln. Diese Versuche scheiterten jedoch daran, daß bei der Einführung des zweiten Phenylhydrazinrestes in größerem oder geringerem Umfang der erste verdrängt wurde und den Analysen zufolge Mischprodukte von wechselnder Zusammensetzung entstanden, die für die Zwecke der Untersuchung wertlos waren. Es braucht daher über diese Versuche nichts Weiteres mitgeteilt zu werden.

Geben die Hydrazone eines Cumaranons und seines 1-Oxyderivates durch Aufnahme eines zweiten Moleküls des betreffenden Phe-

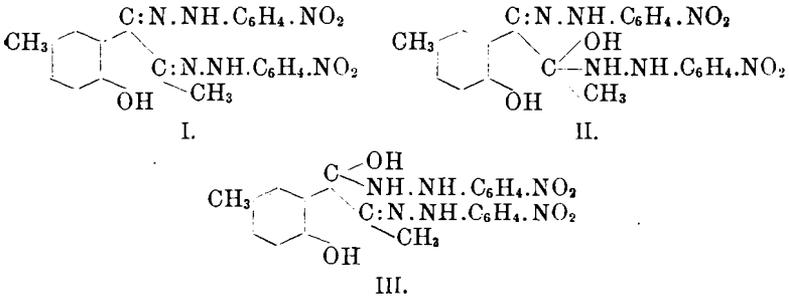
nylhydrazins in monocyclische Verbindungen über, so werden zunächst als Reaktionsprodukte Körper von der Form:



entstehen. In Wirklichkeit erhält man aber unter gleichen Arbeitsbedingungen aus den verschiedenen Ausgangsmaterialien gleiche Substanzen, die entweder wasserfreie Osazone oder Hydrate von Osazonen darstellen.

Am genauesten sind die Verhältnisse bei den Derivaten des 1.4-Dimethyl- und des 1.4-Dimethyl-1-oxy-cumaranons untersucht worden; sie sollen daher in erster Linie besprochen werden.

Behandelt man diese Ketone in eisessigsaurer Lösung mit 1, 2 oder 3 Molgew. freien oder salzsauren *p*-Nitrophenylhydrazins in der Kälte oder Hitze, so erhält man stets — nur natürlich in verschiedener Ausbeute — das Osazon des Methyl-*p*-kresyl-diketons (I). In der Hitze beginnt die Abscheidung des dunkelroten Körpers sofort, in der Kälte erst nach einiger Zeit, jedoch auch bald.



Das aus dem Cumaranon zu erwartende Hydrazido-hydrizon verliert also nach bekannten Vorbildern durch Selbstoxydation oder durch die Wirkung des überschüssigen Nitrophenylhydrazins ein Molekül Wasserstoff, während das primäre Reaktionsprodukt aus dem Oxy-cumaranon ein Molekül Wasser abspaltet.

Der Körper ist in den meisten Mitteln schwer löslich, leicht jedoch in Aceton, namentlich beim Erwärmen. Auch aus heißem Eisessig oder viel Alkohol läßt er sich umkrystallisieren und scheidet sich aus diesen Mitteln in kleinen, flachen, glänzenden Nadeln aus, die wie Chromsäureanhydrid aussehen. Der Schmelzpunkt wurde bei den einzelnen Präparaten etwas verschieden gefunden und hängt, wie auch bei den ähnlich zusammengesetzten Verbindungen, ziemlich

stark von der Art des Erhitzens ab: 255° und 265° bezeichnen etwa die Grenzen.

Fügt man einige Tropfen Wasser zu der tiefgelb gefärbten alkoholischen Lösung des Körpers, so färbt sie sich dunkelrot; bei weiterem Zusatz von Wasser scheiden sich rotbraune Flocken aus, die an Eisenhydroxyd erinnern.

Benetzt man die Substanz mit etwas Alkohol, so löst sie sich in Laugen mit tief blau-violetter Farbe auf, die beim Verdünnen mit Wasser allmählich in rot übergeht, ohne daß der Körper sich ausscheidet. Ähnlich verhalten sich auch die anderen in dieser Arbeit erwähnten Dinitrosazone.

Läßt man salzsaures *p*-Nitrophenylhydrazin in alkoholisch-wäßriger Lösung auf die Ketone einwirken, so scheidet sich beim Kochen sofort, in der Kälte je nach der Konzentration nach kürzerer oder längerer Zeit, ein hell ziegelrot gefärbter Körper aus, der den Analysen zufolge ein Molekül Wasser mehr als das Osazon enthält. Für die aus dem Oxy-cumaranon entstandene Substanz läge die Formel II am nächsten; da aber die aus dem Dimethyl-cumaranon gewonnenen Produkte in jeder Beziehung mit den anderen Präparaten übereinstimmen, kann man auch Formel III annehmen.

Dieses Hydrat ist in Alkohol wesentlich schwerer löslich als das wasserfreie Osazon, wird aber, wie dieses, von warmem Aceton leicht aufgenommen. Sein Schmelzpunkt liegt etwas höher, denn man findet ihn je nach der Schnelligkeit des Erhitzens und der Beschaffenheit der Präparate zwischen 265° und 270°.

Das Wasser ist in dem Körper ziemlich fest gebunden, denn man kann ihn stundenlang im Toluolbad erhitzen, ohne daß er sein Aussehen verändert oder an Gewicht verliert. Zwischen 120° und 130° — im Xylolkocher — beginnt er dagegen allmählich Wasser abzuspalten und färbt sich dabei tiefer rot; im Trockenschrank bei 150° geht die Entwässerung rasch vor sich; die getrockneten Präparate sehen scharlachrot aus.

Am besten läßt sich das Hydrat durch Eisessig in das wasserfreie Osazon verwandeln, indem man es damit auf dem Wasserbade erwärmt. Man sieht dabei, wie sich der anfangs die ganze Flüssigkeit erfüllende hellrote Krystallbrei allmählich in bläulich-rote, glänzende Nadelchen verwandelt, die sich am Boden absetzen, und kann bequem das Ende der Reaktion erkennen.

Dieselben Erscheinungen beobachtet man, wenn man das Hydrat mit Benzol, Toluol oder Xylol kocht. Xylol wirkt am raschesten, Benzol am langsamsten, doch kann man auch mit diesem Kohlenwasserstoff das Hydrat verhältnismäßig rasch — einige Gramme in

$\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$  Stunde — entwässern. Hierbei scheinen diese Kohlenwasserstoffe unter Verdrängung des Wassers lockere Anlagerungsprodukte mit dem Osazon zu bilden, denn die so gewonnenen Präparate sind in der Regel tiefer violett gefärbt als die mit Eisessig dargestellten und halten hartnäckig Kohlenwasserstoff zurück. Dies gilt namentlich für die mit Benzol oder Toluol bereiteten Proben, denn man kann sie stundenlang auf dem Wasserbad erwärmen, ohne sie von dem anhaftenden Kohlenwasserstoff befreien zu können. Die Ergebnisse verschiedener Verbrennungen und Stickstoffbestimmungen solcher Präparate könnten vielleicht so gedeutet werden, daß in diesen Produkten auf 2 Molgew. Osazon 1 Molgew. Benzol oder Toluol kommt, doch wurde für diese Annahme im Durchschnitt etwa 1% Kohlenstoff zuviel und 1% Stickstoff zu wenig gefunden, so daß es sich um Zufallswerte handeln mag. Xylol wird von dem Osazon weniger leicht aufgenommen oder weniger fest gehalten, denn zwei Produkte, die durch Kochen des Osazons und seines Hydrats mit Xylol gewonnen worden waren, erwiesen sich bei der Analyse als reines Osazon.

Wie man das Hydrat in das wasserfreie Osazon verwandeln kann, so läßt sich umgekehrt dieses in ein Hydrat überführen, das dem beschriebenen sehr ähnlich ist, aber sein Wasser fester gebunden hält. Augenblicklich erhält man diese Verbindung, wenn man das Osazon in Aceton auflöst und mit Wasser ausfällt. Es scheidet sich als voluminöser Niederschlag aus, der lachsfarbig oder hellziegelrot ist und nach dem Absaugen eine glänzende, zusammenhängende Masse von der Farbe einer frischen Kupferoberfläche bildet. Auch durch Erhitzen mit wasserhaltigem Alkohol oder Äther kann man das Osazon in dieses Hydrat überführen, während es von absolutem Alkohol oder Äther nicht verändert wird. Ebenso ist kochendes Wasser ohne Wirkung, wahrscheinlich weil es das Osazon nicht zu lösen vermag. Der Schmelzpunkt dieser Substanz wurde meist bei 273—274° gefunden, also noch etwas höher als der des andern Hydrats.

Durch Erwärmen mit Eisessig oder Kochen mit aromatischen Kohlenwasserstoffen wird auch dieses Hydrat in das wasserfreie Osazon zurückverwandelt; doch läßt es sich durch Erhitzen schwerer entwässern, denn Proben, die im Xylokoher oder sogar im Trockenschrank bei 150° getrocknet worden waren, lieferten bei der Verbrennung Werte, die scharf auf das Hydrat stimmten.

Indessen verhielten sich nicht alle Präparate der auf verschiedenen Wegen dargestellten Hydrate gleichartig; vielmehr gab es Übergänge zwischen ihnen sowohl hinsichtlich der Farbe, wie der Leichtigkeit der Wasserabgabe. Auch färbten sich manche, anfangs ziegelrote Proben beim Liegen an der Luft allmählich scharlachrot, wäh-

rend andere ihr Aussehen nicht veränderten. Ähnliche Unterschiede wurden beobachtet, als man versuchte, den Wassergehalt der einzelnen Präparate, die unter verschiedenen Bedingungen dargestellt worden waren, direkt durch systematisch gesteigerte Trocknung zu bestimmen. Besonders auffallend war, daß manche Präparate nach gelindem Trocknen äußerst hygroskopisch waren, diese Eigenschaft aber bei stärkerem Trocknen verloren, während andere Proben sich gerade umgekehrt verhielten. Im allgemeinen entsprach der Gewichtsunterschied zwischen der im Vakuum und der bei 150° getrockneten Substanz nicht 1 Molgew. Wasser, sondern etwa 1 $\frac{1}{2}$  Molgew., doch schwankten die Werte etwas.

Die beschriebenen Erscheinungen erwecken den Eindruck, als ob das Osazon sowohl Wasser wie aromatische Kohlenwasserstoffe teils chemisch, teils mechanisch mit verschiedener Festigkeit zu binden vermöge; es muß daher auch dahingestellt bleiben, ob die beiden Hydrate in ihrer Struktur verschieden sind oder nicht.

Für die praktische Untersuchung waren diese Verhältnisse recht unbequem, denn da weder der Schmelzpunkt, noch die Farbe, noch das Verhalten beim Trocknen eine sichere Gewähr dafür boten, was für eine Art von Verbindung in jedem einzelnen Fall vorlag, blieb nichts anderes übrig, als sämtliche Präparate nach sorgfältiger Trocknung zu analysieren<sup>1)</sup>. Ein Teil dieses Beweismaterials ist im experimentellen Teil wiedergegeben, ein anderer Teil, der wesentlich zur Nachprüfung diente, sowie alle Wasserbestimmungen sind weggelassen worden.

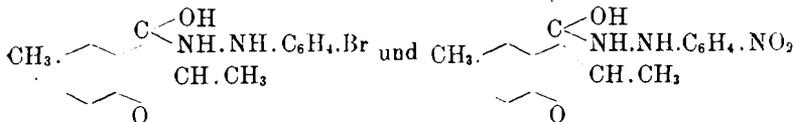
Aus dem 1.4-Dimethyl-1-oxycumaranon und *p*-Nitrophenylhydrazin läßt sich auch ein Dihydrat gewinnen. Man muß zu diesem Zweck die Umsetzung ganz in der Kälte durchführen und darf das Reaktionsprodukt nur bei gewöhnlicher Temperatur über Schwefelsäure trocknen, denn bereits auf dem Wasserbad spaltet es Wasser ab und geht anscheinend in ein Monohydrat über. Das Dihydrat stellt seiner Zusammensetzung nach ein Anlagerungsprodukt von 2 Mol. *p*-Nitrophenylhydrazin an 1 Mol. des Oxycumaranons dar, man darf ihnen daher wohl die Konstitution:



erteilen.

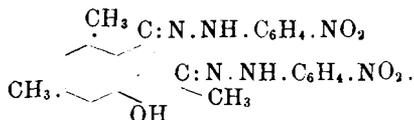
<sup>1)</sup> In den meisten Fällen wurden Mikroanalysen ausgeführt. Es stellte sich dabei heraus, daß für Kohlenstoff fast immer gut stimmende Werte erhalten wurden, während die Zahlen für Wasserstoff weniger zuverlässig waren. Da sich zudem die in Betracht kommenden Verbindungen in ihrer Zusammensetzung am meisten durch den Kohlenstoffgehalt unterscheiden, wurde auf die Kohlenstoffwerte das größte Gewicht gelegt.

Auch bei den Monophenylhydrazonen des 1,4-Dimethyl-cumaranons tritt die Neigung zur Bildung von Hydraten auf, denn mit *p*-Brom- und *p*-Nitro-phenylhydrazin wurden Monohydrate erhalten, die den Formeln:



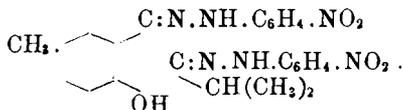
entsprechen dürften.

Merkwürdiger als das Bestehen derartiger Hydrate ist die Tatsache, daß nach den bisherigen Versuchen dem 1,4-Dimethyl-cumaron und seinem Oxyderivat aus der Schar analog gebauter Körper die Fähigkeit zur Bildung solcher Verbindungen in ganz ausgesprochenem Maße zukommt. Allerdings wurde auch bei dem nächst höheren Homologen, dem 1-Äthyl-4-methyl-cumaron, das Auftreten eines Hydrats beobachtet, aber es konnte nicht regelmäßig mit Sicherheit aus dem Keton gewonnen werden und war weniger beständig; auch ließ sich das wasserfreie Osazon nicht in dieses Hydrat zurückverwandeln. In anderen Fällen wurden entweder gar keine Anzeichen für das Vorhandensein von wasserhaltigen Hydrazonen und Osazonen gefunden, oder die Hydrate waren so unbeständig, daß sie nicht in analysenreiner Form isoliert werden konnten. Ein Beispiel hierfür bietet das *p,p*-Dinitro-osazon, das aus dem 1,3,5-Trimethyl-cumaron entsteht, also die Verbindung:



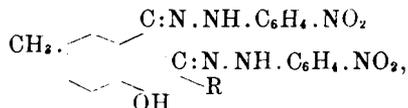
Löst man diesen in wasserfreiem Zustand bräunlich-roten Körper in Aceton auf und spritzt ihn mit Wasser wieder aus, so fällt ein goldgelb gefärbter Niederschlag, der vermutlich ein Hydrat ist. Dieses Produkt behält jedoch nur in Berührung mit der Flüssigkeit seine Farbe; schon während des Abfiltrierens, rascher noch auf Ton, färbt es sich wieder bräunlich-rot.

Allerdings treten auch manche dieser homologen Osazone in verschieden gefärbten Formen auf, die bei gewöhnlicher Temperatur beständig sind, doch braucht dabei ein Gehalt an Wasser keine Rolle zu spielen. Besonders deutlich ist die Erscheinung bei dem Osazon



Stellt man diese Verbindung in kalter alkoholischer Lösung dar, so erhält man sie in kräftig orangerot gefärbten Nadelchen, während in siedendem Alkohol rein gelbe Prismen entstehen. Gegen wäßriges Aceton sind beide Formen beständig; dagegen läßt sich die orangefarbige Modifikation durch Erwärmen mit Eisessig oder durch Erhitzen auf hohe Temperatur in die gelbe verwandeln. Die Vermutung, daß die orangefarbige Substanz ein Hydrat sei, wurde durch die Analyse nicht bestätigt; beide Formen sind vielmehr wasserfrei.

Es ist sehr auffällig, daß von zwei Verbindungen



die sich in ihrer Zusammensetzung nur dadurch unterscheiden, daß R einmal  $\text{C}_2\text{H}_5$ , das andere Mal  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$  ist, die eine tief bläulich-rot, die andere gelb gefärbt ist. Sucht man nach einer Erklärung hierfür, so steht man vor derselben Frage, die bereits mehrfach aus Anlaß der Existenz verschiedenfarbiger isomerer Hydrazone erörtert worden ist, denn man hat bekanntlich in verschiedenen Körpergruppen nach und nach eine große Reihe von Paaren isomerer Phenylhydrazone aufgefunden, die dieselben oder ähnliche Farbunterschiede aufweisen. Erwähnt seien beispielsweise die Phenylhydrazone gewisser aliphatischer Nitroaldehyde<sup>1)</sup> und die Nitrophenylhydrazone des Benzoylformaldehyds<sup>1)</sup>, das Phenylhydrazon der 1-Nitrophenylglyoxylsäure<sup>2)</sup>, die Benzoylphenylhydrazone von bestimmten Chinonen der Benzol-<sup>3)</sup> und der Thionaphthen<sup>4)</sup>-Reihe u. a. In allen Fällen spielen bei der Umlagerung dieser Isomeren, ähnlich wie bei den hier besprochenen Verbindungen, Temperatur und Natur des Lösungsmittels eine Rolle, doch lassen sich aus den bisherigen Beobachtungen keine allgemein gültigen Regeln ableiten; namentlich besteht zwischen der Farbe und dem Stabilitätsgrad der Isomeren kein erkennbarer Zusammenhang, denn bald ist die tiefer, bald die heller gefärbte Form die beständigere.

Mangels irgend welcher Anzeichen, die auf Strukturverschiedenheit hindeuten könnten, hat man in der Regel bei diesen Substanzen Stereoisomerie angenommen. Schließt man sich dieser Ansicht an,

<sup>1)</sup> E. Bamberger und O. Schmidt, B. 34, 2001 [1901].

<sup>2)</sup> Fehrlin, B. 23, 1574 [1890]; Krause, B. 23, 3617 [1890].

<sup>3)</sup> Willstätter und Veraguth, B. 40, 1434 [1907]; Auwers und Michaelis, B. 47, 1299 [1914].

<sup>4)</sup> Auwers und K. Müller, A. 381, 276 [1911].

so wird man geneigt sein, auch jene Farbunterschiede bei den Dinitro-osazonen homologer Diketone auf eine verschiedene Konfiguration dieser Körper zurückzuführen. Allerdings ist damit für eine wirkliche Erklärung der merkwürdigen Erscheinung wenig gewonnen, zumal wenn man bedenkt, daß verschiedene Färbung bei Hydrazonen auch durch Hydratisierung bedingt sein kann. Außer den Dinitro-osazonen des Methyl- und des Äthyl-*p*-kresyldiketons und deren Hydraten

führe ich noch das Phenylhydrazone des Aldehyds  $\begin{array}{c} \text{NO}_2 \\ | \\ \text{CH}_3 \cdot \text{C} \cdot \text{CHO} \\ | \\ \text{OH} \end{array}$

an<sup>1)</sup>, das in einer wasserfreien gelben und einer wasserhaltigen roten Form besteht. Wie man sieht, läßt sich in diesen Fällen eine gesetzmäßige Beziehung zwischen Farbe und Konstitution vorläufig ebensowenig feststellen wie bei jenen Isomeren, da die tiefere Farbe sowohl den wasserhaltigen, wie den wasserfreien Formen zukommen kann.

Erwähnt sei schließlich noch, daß sich die Farbe mancher Phenylhydrazone durch passende Wahl des Lösungsmittels und der Kristallisationsbedingungen innerhalb bestimmter Grenzen beliebig verän-

dern läßt, denn beispielsweise die Verbindung  $\begin{array}{c} \text{CH:N.NH.C}_6\text{H}_5 \\ | \\ \text{NO}_2 \cdot \text{C} \cdot \text{CH}_3 \\ | \\ \text{OH} \end{array}$

kann in allen Farbtönen zwischen hellorange und tief braunviolett erhalten werden<sup>2)</sup>.

Diese Beispiele zeigen zur Genüge, daß bei den Farbunterschieden verwandter Hydrazone verschiedene Einflüsse ins Spiel kommen, die der Aufklärung noch harren.

Im Verhältnis zu der übergroßen Menge von Phenylhydrazonen aller Art, die man kennt, ist die Zahl derjenigen Verbindungen, die als Additionsprodukte von Aldehyden und Ketonen mit Phenylhydrazinen oder Hydrate aufzufassen sind, bisher gering, da diese Substanzen offenbar im allgemeinen sehr zur Abspaltung von Wasser neigen. Eine Ausnahme machen in dieser Hinsicht die Derivate der Phenylhydrazin-*p*-sulfosäure, bei denen die Hydratform die Regel bildet<sup>3)</sup>. Da die in dieser Arbeit erwähnten Phenylhydrazonhydrate sich vom *p*-Nitrophenylhydrazin ableiten, so könnte man

1) Auwers und Bondy, B. 37, 3917 [1904].

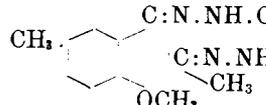
2) Auwers und Bondy, a. a. O. S. 3927.

3) H. Biltz, Maué und Sieden, B. 35, 2000 [1902].

denken, daß ein negativer Substituent im Molekül des Phenylhydrazins die Beständigkeit der primären Anlagerungsprodukte, sowie die Neigung zur nachträglichen Aufnahme von Wasser befördere. Ich habe daher eine Reihe teils bekannter, teils neu dargestellter *p*-Nitrophenylhydrazone und -osazone nach dieser Richtung untersucht, erhielt jedoch regelmäßig die normalen Kondensationsprodukte. Die Bildung von Hydraten ist bei den *p*-Nitrophenylhydrazonen somit auf besondere Fälle beschränkt.

Begünstigt scheint sie, ähnlich wie bei den Anilen (vergl. Abschnitt C) zu werden durch die Anwesenheit eines phenolischen Hydroxyls im Molekül des Aldehyds oder Ketons. Wird die Hydroxylgruppe substituiert, so scheint ihre Wirkung zu erlöschen; wenig-

stens zeigt das Osazon



C:N.NH.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.NO<sub>2</sub>  
C:N.NH.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.NO<sub>2</sub> nicht

von der charakteristischen Umwandlungsfähigkeit der Stammsubstanz und wurde nur in wasserfreiem Zustand gewonnen<sup>1)</sup>.

Ob es sich hierbei um eine allgemeinere Regelmäßigkeit handelt, muß dahingestellt bleiben, da keine systematischen Versuche hierüber angestellt worden sind.

Gelegentlich wurde beobachtet, daß Phenylhydrazone unter bestimmten Bedingungen auch Essigsäure oder Essigsäureanhydrid anzulagern vermögen.

Um das beste Verfahren zur Acetylierung von Nitrophenylhydrazonen zu ermitteln, stellte ich mit Hrn. H. Schütte einige Versuche am *p*-Nitrophenylhydrazone des Benzaldehyds an. Dabei ergab sich, daß das normale Monoacetat I, eine schwach gelbliche Substanz vom Schmp. 174—175°, am leichtesten mit Hilfe von Acetylchlorid gewonnen wird. Auch mit Essigsäureanhydrid läßt sich der Körper darstellen; fügt man jedoch nach der bekannten Thieleschen Methode dem Anhydrid 1—2 Tropfen konzentrierte Schwefelsäure zu, so entsteht statt dessen eine rein weiße Verbindung, die bei 153—154° schmilzt und die Triacetylverbindung II darstellt.

<sup>1)</sup> Der Körper, von dem früher (B. 47, 3323 [1914]) nur eine Stickstoffbestimmung ausgeführt wurde, lieferte bei einer Verbrennung folgende Zahlen:

21.520 mg Sbst.: 47.700 mg CO<sub>2</sub>, 10.480 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>23</sub>H<sub>24</sub>O<sub>6</sub>N<sub>6</sub> (Hydrat). Ber. C 57.5, H 5.0.

C<sub>23</sub>H<sub>22</sub>O<sub>5</sub>N<sub>6</sub>. » » 59.7, » 4.8.

Gef. » 60.4, » 5.0.



Es findet also unter dem Einfluß der Schwefelsäure neben der Acetylierung der bereits vorhandenen Imidogruppe eine Anlagerung von 1 Molekül Essigsäureanhydrid an die Doppelbindung C:N statt, oder es wird ein Molekül Essigsäure im Sinne der Formel  $C_6H_5.CH(OH).N(Ac).N(Ac).C_6H_4.NO_2$  addiert und darauf das Hydroxyl acetyliert.

Ob und wie weit diese Reaktion allgemeineren Charakter besitzt, ist noch nicht untersucht worden.

In diesem Zusammenhang sei schließlich noch die Nachprüfung einer auffallenden Mitteilung von Causse erwähnt.

Nach diesem Forscher<sup>1)</sup> sollen eigentümliche Additionsprodukte von der Form  $R.CHO, 2 C_6H_5.NH.NH_2$  entstehen, wenn man Aldehyde in der Kälte mit saurem weinsaurem Phenylhydrazin behandelt. Die von Causse aus Benzaldehyd auf diese Weise erhaltene Substanz ähnelt nach seiner eigenen Beschreibung in ihren Eigenschaften verdächtig dem gewöhnlichen Benzal-phenylhydrazon, soll aber trotzdem verschieden von diesem sein, da die analytischen Werte für die Formel eines Anlagerungsproduktes von 1 Molgew. Benzaldehyd und 2 Molgew. Phenylhydrazin stimmten.

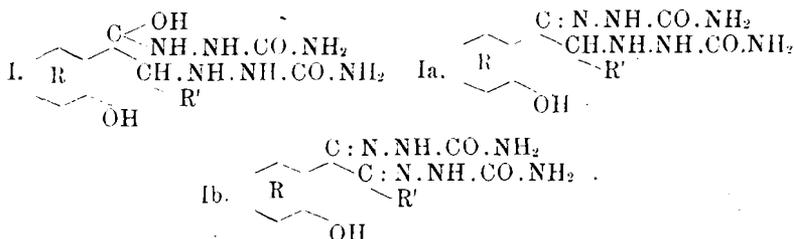
Ich habe den Versuch nach der genauen Vorschrift des Autors wiederholt, jedoch nichts anderes als das bekannte Benzal-phenylhydrazon erhalten. Das Reaktionsprodukt stimmte in allen Einzelheiten mit einem auf gewöhnliche Weise dargestellten Präparat des Phenylhydrazons überein. Eine Stickstoffbestimmung ergab allerdings einen etwas zu hohen Wert (15.1 % statt 14.3 %), doch blieb dieser Wert weit hinter dem für jenes Anlagerungsprodukt berechneten (17.4) zurück. Besonders unwahrscheinlich ist, daß sich eine Doppelverbindung von der angenommenen Zusammensetzung, wie Causse angibt, aus siedendem Alkohol ohne Zersetzung umkrystallisieren lassen soll.

#### B. Semicarbazone.

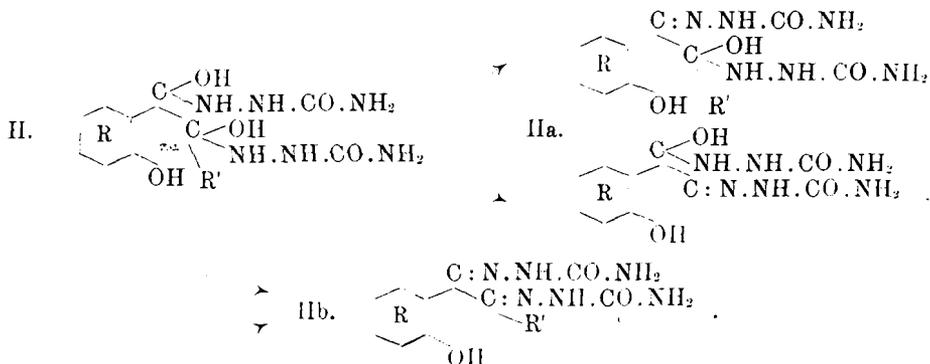
Nach den Erfahrungen, die bei den aus Cumaranonen und 1-Oxycumaranonen entstehenden Dinitro-osazonen gesammelt wurden, war kaum zu bezweifeln, daß sich auch bei der Einwirkung von Semicarbazid auf jene Ketone vielfach nicht sofort die normalen Kondensationsprodukte, sondern zunächst mehr oder weniger beständige Anlagerungsprodukte bilden. Auch war mit der Möglichkeit zu

<sup>1)</sup> Bl. [3] 15, 842 [1896].

rechnen, daß die normalen Semicarbazone, ähnlich wie jene Osazone, nachträglich Wasser aufnehmen können. Endlich war zu berücksichtigen, daß die bei der Sprengung des Furanringes durch Anlage eines Moleküls Semicarbazid hervorgehenden Semicarbazidoderivate sich unter den Versuchsbedingungen weniger leicht oxydieren werden als die entsprechend gebauten Abkömmlinge des Nitrophenylhydrazins. Man wird daher allgemein bei der Aufspaltung eines Cumaranon's durch Semicarbazid zunächst eine Verbindung gemischten Charakters von der Form I erwarten dürfen, die je nach den Umständen weiter in Ia und Ib übergehen kann:



Die Aufspaltung und weitere Umwandlung eines Oxycumaron's kann sich dagegen nach folgendem Schema vollziehen:



Es werden also erst die Endprodukte und die durch hydrolytische Spaltung entstehenden Verbindungen identisch sein.

Die Beobachtungen, die bei einer Nachprüfung der früheren Versuche<sup>1)</sup> gemacht wurden, stimmen mit diesen Annahmen überein und ergänzen in manchen Punkten die früheren Angaben. Ohne im einzelnen auf die zahlreichen Versuche einzugehen, sei hier nur kurz Folgendes mitgeteilt:

<sup>1)</sup> B. 47, 3292 [1914]; 50, 1151 [1917].

Läßt man die Lösung eines Cumaranon in wäßrigem Alkohol mit 2—3 Molgew. Semicarbazidchlorhydrat und Natriumacetat bei 40—50° so lange stehen, bis die Aufspaltung — falls diese überhaupt erfolgt — vollständig ist, d. h. bis das Reaktionsprodukt ganz in Alkali löslich ist, so erhält man regelmäßig Semicarbazido-semicarbazone vom Typus Ia. Nur bei dem aus dem 1-Äthyl-4-methylcumaranon entstehenden Produkt ließen die Analysen im Zweifel, ob es eine solche Verbindung oder ein Disemicarbazon sei, doch ist nach Analogien das erstere wahrscheinlicher, da die Substanz in ihren Eigenschaften ganz den aus anderen Cumaranon gewonnenen Semicarbazido-semicarbazonen gleicht.

Ein freiwilliger Übergang dieser primären Reaktionsprodukte in Disemicarbazone konnte nicht festgestellt werden, doch verhalten sie sich bei manchen Reaktionen wie solche, z. B. bei der Hydrolyse, wie bereits früher mitgeteilt wurde.

Um jene Semicarbazidoderivate sogleich in wasserfreiem Zustand zu gewinnen, darf man jedoch nicht, wie es bei den früheren Versuchen meist geschah, die Rohprodukte zur Reinigung in Laugen lösen und mit Säure wieder ausfällen, da sie bei dieser Behandlung ein Molekül Wasser aufnehmen können. In manchen Fällen erkennt man dies schon daran, daß das aus der Lauge gefällte Produkt weit tiefer schmilzt als die ursprüngliche Substanz. In anderen sind dagegen die Schmelzpunkte gleich, da das Hydrat vor dem Schmelzen das Wasser wieder abspaltet; man ist dann lediglich auf die analytische Untersuchung angewiesen. Über die Art der Bindung des Wassers läßt sich nichts Bestimmtes aussagen, doch haftet es in manchen dieser Verbindungen so fest, daß die Annahme von »Konstitutionswasser« wahrscheinlicher ist, als die von »Hydratwasser«. Andere spalten es leichter ab, und daraus erklären sich die schwankenden Werte, die man bei den Analysen erhält.

Dihydrate der Formel II, die aus Oxcumaranon entstehen könnten, sind in keinem Fall erhalten worden. Die Rohprodukte der Reaktion stellten vielmehr entweder bereits die wasserfreien Disemicarbazone vor, oder sie bestanden den Analysen zufolge aus Gemischen von diesen mit Monohydraten. Solche Gemenge ließen sich mitunter durch Erwärmen mit Eisessig in einheitliche Disemicarbazone überführen, doch gelang dies nicht immer. Umgekehrt bekam man in manchen Fällen reine Monohydrate der Disemicarbazone, wenn man die ursprünglichen Produkte in Laugen löste und mit Säuren fällte; in anderen wurden dagegen bei der gleichen Behandlung Substanzen gewonnen, die in ihrer empirischen Zusammensetzung mit den Rohprodukten übereinstimmten. Die Fähig-

keit zum Anlagern und zum Festhalten von Wasser scheint also bei diesen Disemicarbazonen ähnlichen Schwankungen zu unterliegen wie bei den im ersten Abschnitt besprochenen Osazonen.

Inwieweit die Neigung dieser Semicarbazone zur Bildung beständiger Hydrate mit ihrer Konstitution zusammenhängt, läßt sich noch nicht sagen; die Hydrate anderer Semicarbazone scheinen nach den Literaturangaben sämtlich ihr Wasser leicht zu verlieren.

### C. Anile.

Wie mit Hydrazinen und Semicarbazid liefern bekanntlich Aldehyde und Ketone auch mit aromatischen Basen in der Regel Kondensationsprodukte, die unter Wasseraustritt entstanden sind. Nur in seltenen Fällen hat man Verbindungen isolieren können, die durch Zusammenlagerung der Komponenten ohne Abspaltung von Wasser hervorgehen<sup>1)</sup>, und zwar handelt es sich dabei fast ausschließlich um Basen mit einem negativen Substituenten. Leichter sind dagegen im allgemeinen Salze solcher Additionsprodukte zu gewinnen, wie Dimroth und Zoeppritz (a. a. O.) an einer größeren Zahl von Beispielen gezeigt haben. Auch hier begünstigen negative Substituenten im Molekül der Base die Beständigkeit dieser Verbindungen, und ebenso wirken Hydroxylgruppen im Aldehydrest.

Alle diese Substanzen, die man als Hydrate von Anilen auffassen kann, sind als primäre Produkte der Wechselwirkung zwischen Aldehyden und Aminen gewonnen worden und lassen sich mehr oder weniger leicht durch Entziehung von Wasser in die normalen Anile überführen. Der umgekehrte Vorgang: Rückverwandlung eines Anils durch Anlagerung von Wasser in eine Oxyaminoverbindung geht im allgemeinen, wenn überhaupt, nur in Gegenwart von Mineralsäuren vor sich, führt also zu den Salzen der ursprünglichen Additionsprodukte zurück. Daß ein fertiges Anil in Abwesenheit von Säure ein Hydrat zu bilden vermag, ist bisher nur ganz vereinzelt beobachtet worden, z. B. beim *p*-Dimethyl-2-anil des Isatins<sup>2)</sup>.

Während somit wenig Neigung zur Bildung von Körpern des Typus I besteht, lassen sich in bestimmten Fällen Acetylderivate



dieser Substanzen von der Form II mit Leichtigkeit durch Anlagerung von Essigsäure an Anile gewinnen.

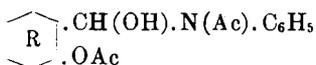
<sup>1)</sup> Literatur vergl. bei Dimroth und Zoeppritz, B. 35, 984 [1902].

<sup>2)</sup> Pummerer und Goettler, B. 42, 4270 [1909].

Die ersten Beobachtungen dieser Art wurden gemacht, als ich gemeinsam mit R. Bondy\* und O. Bürger<sup>1)</sup> die Phenylhydrazone einiger aromatischer Oxyaldehyde näher untersuchte; in den Dissertationen<sup>2)</sup> dieser Herren ist einiges darüber mitgeteilt worden. Es wurde gefunden, daß die Anile verschiedener *o*-Oxybenzaldehyde beim Kochen mit Essigsäureanhydrid nicht nur am Hydroxyl acetyliert werden, sondern überdies noch ein Molekül Essigsäure aufnehmen, jedoch nicht in salzartiger Bindung.

Später hat Anselmino<sup>3)</sup> bei seinen interessanten Untersuchungen über die isomeren Anile des Homosalicylaldehyds eine analoge Verbindung gewonnen und ihr Verhalten gegen spaltende Mittel untersucht, ohne jedoch eine bestimmte Formel für den Körper aufzustellen.

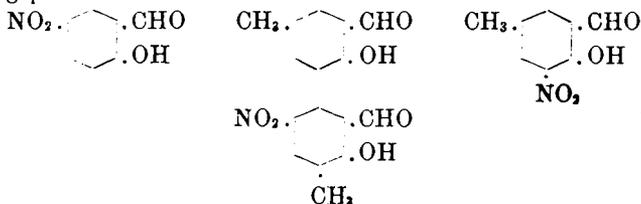
Es kann indessen über die Konstitution dieser Substanzen kein Zweifel bestehen, denn da sie bei längerer Behandlung mit kalten Laugen in die Oxyaldehyde und Acetanilid zerfallen, durch verdünnte Mineralsäuren in der Kälte aber allmählich in die Acetylderivate jener Phenolaldehyde und Acetanilid zerlegt werden, müssen die Körper nach dem Schema:



gebaut sein.

Die Reaktion verläuft also ähnlich, wie bei der im zweiten Abschnitt besprochenen Acetylierung des Benzal-*p*-nitrophenylhydrazons, nur daß bei diesen Anilen die Acetylierung, vielleicht aus räumlichen Gründen, nicht bis zum Endprodukt, einem Triacetat, führt. Versuche, die Acetylierung des Hydroxyls durch längeres Kochen mit Essigsäureanhydrid und wasserfreiem Natriumacetat, oder durch Erwärmen mit Anhydrid und ein paar Tropfen konzentrierter Schwefelsäure zu erzwingen, hatten keinen Erfolg: im ersten Fall wurde glatt die Diacetylverbindung gewonnen, im anderen war das Ergebnis entweder das gleiche, oder die Mineralsäure hatte gleichzeitig bereits spaltend gewirkt, so daß Gemische entstanden.

Bis jetzt wurden die Anile folgender Aldehyde in derartige Anlagerungsprodukte verwandelt:



<sup>1)</sup> B. 37, 3915, 3929 [1904].

<sup>2)</sup> Greifswald 1903 und 1904.

<sup>3)</sup> B. 40, 3468 [1907].



Substanz, noch ihre große Zersetzlichkeit. Allerdings wird auch das Benzyliden-bis-*p*-nitranilin leicht in seine Komponenten zerlegt, z. B. durch Kochen mit Benzol oder Wasser. Aber die neue Verbindung spaltet bereits beim Liegen an der Luft allmählich Anilin ab und geht dabei in das Anil des Aldehyds über. Sofort tritt diese Spaltung ein, wenn man die Substanz mit einem Lösungsmittel oder dünner Säure verreibt. Dagegen läßt sie sich im verschlossenen Gefäß jahrelang unverändert aufbewahren.

Diese Eigenschaften sprechen dafür, daß der Körper nichts anderes als ein Anilinsalz des normalen Anils ist. Einen scharfen Schmelzpunkt besitzt das Salz nicht, da es sich während des Erwärmens zersetzt: frisch dargestellte Präparate schmelzen, rasch erhitzt, zwischen 70° und 80° zusammen.

Einen Teil der Versuche über die in dieser Arbeit beschriebenen Nitrophenylhydrazone hat Hr. Dr. W. Müller mitbearbeitet, dem ich hierfür bestens danke. Auch sage ich der Chemischen Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering) wärmsten Dank für gütige Überlassung größerer Mengen von freiem und salzsaurem *p*-Nitrophenylhydrazin.

### Versuche.

#### A. Phenylhydrazone.

##### *p*-Nitrophenylhydrazone des 4-Methyl-cumarons.

Eine alkoholische Lösung äquimolekularer Mengen des Ketons und salzsauren Nitrophenylhydrazins<sup>1)</sup> lies man ungefähr 1 Std. in der Kälte stehen, filtrierte den in dieser Zeit ausgeschiedenen hellroten Niederschlag ab und nahm ihn in siedendem Alkohol auf. Beim Erkalten fielen aus der filtrierten Lösung rote Blättchen mit metallischem, grünlichem Oberflächenglanz aus, die je nach der Schnelligkeit des Erhitzens zwischen 200° und 204° schmolzen.

Der Körper war das normale, wasserfreie Nitrophenylhydrazone des Ketons.

20.510 mg Sbst.: 47.240 mg CO<sub>2</sub>, 8.470 mg H<sub>2</sub>O. — 0.1560 g Sbst.: 20.2 ccm N (24°, 751 mm).

C<sub>15</sub>H<sub>15</sub>O<sub>4</sub>N<sub>3</sub> (Hydrat). Ber. C 59.8, H 5.0, N 13.9.

C<sub>15</sub>H<sub>13</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>. » » 63.6, » 4.6, » 14.8.

Gef. » 62.8, » 4.6, » 14.7.

<sup>1)</sup> Bei allen Versuchen wurde das Salz in wäßriger Lösung zu der Auflösung des betreffenden Ketons zugegeben.

*p,p'*-Dinitro-osazon des *p*-Kresyl-glyoxals.

Wurde das 4-Methyl-cumaranon mit der 2—3-fach molekularen Menge salzsauren Nitrophenylhydrazins in Alkohol gekocht, so verwandelte sich der erst ausfallende rote Niederschlag bald in einen dunkelbraunroten, dichten Krystallbrei. Sobald keine Veränderung mehr wahrzunehmen war, filtrierte man die Substanz ab, kochte mit Alkohol aus und krystallisierte sie schließlich aus Aceton um.

Dunkel-rotviolette Blättchen mit metallischem Glanz. Schmilzt langsam erhitzt bei 276°. In den meisten Mitteln schwer löslich.

Auch diese Substanz ist wasserfrei.

20.020 mg Sbst.: 43.270 mg CO<sub>2</sub>, 7.800 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>21</sub>H<sub>20</sub>O<sub>6</sub>N<sub>6</sub> (Hydrat). Ber. C 55.7, H 4.5.

C<sub>21</sub>H<sub>18</sub>O<sub>5</sub>N<sub>6</sub>. » » 58.1, » 4.2.

Gef. » 58.9, » 4.4.

*p*-Bromphenylhydrazon-Hydrat des 1,4-Dimethylcumaranons.

Wurden äquimolekulare Mengen von salzsaurem *p*-Bromphenylhydrazin und dem Keton in alkoholischer Lösung auf dem Wasserbade erwärmt, so schied sich nach wenigen Minuten ein dunkel-orangerotes Öl ab, dessen Menge allmählich zunahm. Alle Versuche, den Körper in den festen Zustand überzuführen, scheiterten; beim Aufbewahren wurde er zähflüssig.

Gleiche Versuche in der Kälte lieferten ein heller orangefarbenes Öl, das in Äther getrocknet wurde und beim Verdampfen des Äthers auf dem Wasserbad erst in ein rotes Harz und dann in eine tief bräunlich-gelbe, kolophonumartige Masse, die sich pulvern ließ, verwandelte. Als man sie mit Alkohol und einigen Tropfen Natronlauge verrieb, löste sich ein geringer Teil, während die Hauptmenge als gelber Brei zurückblieb. Nach wiederholtem Verreiben mit Lauge filtrierte man den Rückstand ab, wusch ihn gründlich mit Wasser und trocknete ihn erst im Vakuum über Schwefelsäure und dann bei gelinder Wärme. So erhielt man die Substanz als lockeres, hellgelbes Pulver, das sich nicht umkrystallisieren ließ und zwischen 70° und 90° allmählich zusammenschmolz.

Bei der mangelhaften Reinheit des Körpers durfte man scharf stimmende analytische Werte nicht erwarten, doch machen die folgenden Zahlen es wahrscheinlich, daß die Verbindung durch Zusammentritt von 1 Molgew. Keton und 1 Molgew. Bromphenylhydrazin ohne Abspaltung von Wasser entstanden war.

20.650 mg Sbst.: 41.860 mg CO<sub>2</sub>, 7.975 mg H<sub>2</sub>O. — 30.475 mg Sbst.: 2.1 ccm N (16°, 701 mm). — 0.1807 g Sbst.: 0.0941 g AgBr.

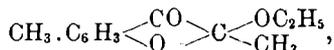
C<sub>16</sub>H<sub>15</sub>ON<sub>2</sub>Br. Ber. C 58.0, H 4.6, N 8.5, Br 24.2.

C<sub>16</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Br (Hydrat). » » 55.0, » 4.9, » 8.0, » 22.9.

Gef. » 55.3, » 4.3, » 7.4, » 22.2.

*p,p'*-Dibrom-osazon des Methyl-*p*-kresyl-diketons.

Dieser Körper entstand als Nebenprodukt, als äquimolekulare Mengen von 1,4-Dimethyl-1-äthoxy-cumaranon,



und salzsaurem *p*-Bromphenylhydrazin 2 Stdn. in alkoholischer Lösung gekocht wurden. Es fiel während des Versuchs ein anfangs orangegelbes, leicht bewegliches Öl aus, das allmählich dunkler und zähflüssiger wurde. Nachdem das Öl in ätherischer Lösung über Natriumsulfat getrocknet und der Äther darauf verdunstet worden war, schieden sich aus dem Rückstand Krystalle ab, die man durch Verreiben mit Äther von den ölig gebliebenen Anteilen trennte. Durch Umkrystallisieren aus Methylalkohol und wenig Wasser erhielt man die Substanz in schwach gelblich gefärbten, glänzenden, flachen Nadeln vom Schmp. 148—149°. Weiteres Umkrystallisieren änderte den Schmelzpunkt nicht.

0.1011 g Sbst.: 0.1909 g CO<sub>2</sub>, 0.0361 g H<sub>2</sub>O. — 0.0922 g Sbst.: 0.0672 g AgBr.

C<sub>22</sub>H<sub>20</sub>ON<sub>4</sub>Br<sub>2</sub>. Ber. C 51.1, H 3.9, Br 31.0.  
Gef. » 51.5, » 4.1, » 31.0.

*p*-Nitrophenylhydrazon-Hydrat des 1,4-Dimethyl-cumaranons.

Versuche, diese Verbindung durch Umsetzung äquimolekularer Mengen von Keton und *p*-Nitrophenylhydrazin oder dessen Chlorhydrat in guter Ausbeute zu gewinnen, hatten keinen Erfolg, da regelmäßig in der Hauptsache Dinitrosazon entstand und eine entsprechende Menge des Cumaranons unverändert blieb. Doch konnte die Substanz als Nebenprodukt bei der Darstellung jenes Osazons erhalten werden. Aus den letzten alkoholischen Mutterlaugen pflegen sich nämlich neben den roten Krystallen dieses Körpers Rosetten orangefarbener Nadelchen abzuschneiden. Da sie meist fest an den Wänden des Gefäßes haften, lassen sie sich durch vorsichtiges Spülen von dem größten Teil des beigemengten Osazons befreien und können dann aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert werden. So wurde schließlich in geringer Menge ein Präparat gewonnen, das bei 171—172° schmolz, jedoch bereits von 165° an zu schrumpfen begann. Auch die analytischen Werte deuten darauf hin, daß der Körper noch nicht völlig rein war, beweisen aber, daß in ihm ein Hydrat des gewünschten Nitrophenylhydrazons vorlag.

5.495 mg Sbst.: 12.115 mg CO<sub>2</sub>, 2.515 mg H<sub>2</sub>O. — 5.400 mg Sbst.: 0.67 ccm N (13°, 701 mm).

C<sub>16</sub>H<sub>15</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 64.6, H 5.1, N 14.1.  
C<sub>16</sub>H<sub>17</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub> (Hydrat). » » 60.9, » 5.4, » 13.3.  
Gef. » 60.1, » 5.1, » 13.5.

*p,p'*-Dinitro-osazon des Methyl-*p*-kresyl-diketons.

A. *Wasserfreies Osazon*. Am raschesten und bequemsten erhält man den Körper, wenn man das 1.4-Dimethyl-cumaranon oder dessen 1-Oxy-Derivat mit 2 Äquiv. salzsaurem *p*-Nitrophenylhydrazin in Eisessig so lange auf dem Wasserbad erhitzt, bis die alsbald beginnende Abscheidung roter Krystalle nicht mehr zunimmt. Nach dem Waschen mit Eisessig oder Alkohol und Trocknen bei 100° oder höherer Temperatur ist die Substanz rein. Den Schmelzpunkt findet man bei langsamem Erhitzen etwa bei 255—257°.

Über die sonstigen Bildungsweisen der Verbindung und ihre Eigenschaften ist bereits im allgemeinen Teil das Nötige gesagt.

Die Präparate für die hier aufgeführten Analysen wurden folgendermaßen gewonnen:

I. Aus 1.4-Dimethyl-cumaranon und 1 Äquiv. Nitrophenylhydrazin-chlorhydrat in kaltem Eisessig.

II. Ebenso, aber mit 2 Äquiv. Hydrazinderivat.

III. Aus 1.4-Dimethyl-1-oxy-cumaranon und 2 Äquiv. Nitrophenylhydrazinchlorhydrat in heißem Eisessig.

IV. Desgl., aber in der Kälte dargestellt und bei gewöhnlicher Temperatur im Vakuum getrocknet.

V. Wie Präparat III, jedoch aus dem Äthyläther des Oxy-dimethyl-cumaranons dargestellt.

VI. Aus dem Hydrat durch längeres Trocknen bei 150°.

VII. Aus dem Hydrat durch Eisessig.

I. 20.115 mg Sbst.: 43.655 mg CO<sub>2</sub>, 8.830 mg H<sub>2</sub>O. — II. 20.255 mg Sbst.: 43.685 mg CO<sub>2</sub>, 8.445 mg H<sub>2</sub>O. — III. 19.245 mg Sbst.: 41.700 mg CO<sub>2</sub>, 8.530 mg H<sub>2</sub>O. — IV. 20.025 mg Sbst.: 43.165 mg CO<sub>2</sub>, 8.910 mg H<sub>2</sub>O. — V. 20.210 g Sbst.: 43.705 mg CO<sub>2</sub>, 8.665 mg H<sub>2</sub>O. — VI. 0.1675 g Sbst.: 0.3638 g CO<sub>2</sub>, 0.0713 g H<sub>2</sub>O. — 40.235 g Sbst.: 6.85 ccm N (12°, 709 mm). VII. 20.295 mg Sbst.: 43.905 mg CO<sub>2</sub>, 8.595 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>22</sub>H<sub>20</sub>O<sub>5</sub>N<sub>6</sub>. Ber. C 58.9, H 4.5, N 18.7.

Gef. » 59.2, 58.8, 59.1, 58.8, 59.0, 59.2, 59.0.

» H 4.9, 4.7, 5.0, 5.0, 4.8, 4.8, 4.7.

» N 18.8.

B. *Monohydrate*. Um das leichter zu entwässernde Hydrat zu erhalten, kocht man das Dimethyl-cumaranon oder dessen Oxyderivat mit 2 Äquiv. Nitrophenylhydrazin-chlorhydrat in gewöhnlichem Alkohol, bis die Abscheidung des Osazons vollendet ist. Da das Reaktionsgemisch bald zu stoßen anfängt, filtriert man zweckmäßig den Niederschlag von Zeit zu Zeit ab und erhitzt das Filtrat weiter. Zum Schluß wäscht man mit heißem Alkohol und trocknet die Substanz auf dem Wasserbad oder im Toluolbad. Der Schmelzpunkt liegt, wenn langsam erhitzt wird, etwa bei 266—267°.

Von den analysierten Präparaten waren Nr. I und II aus Dimethylcumaranon, das erste in kaltem, das zweite in heißem Alkohol, gewonnen worden; Nr. III aus Oxy-dimethyl-cumaranon in der Hitze. Um sicher zu sein, daß das erhaltene Produkt ein Mono-, kein Dihydrat sei, analysierte man das Präparat III mehrfach.

I. 20.200 mg Sbst.: 41.995 mg CO<sub>2</sub>, 9.075 mg H<sub>2</sub>O. — II. 19.760 mg Sbst.: 40.900 mg CO<sub>2</sub>, 8.895 mg H<sub>2</sub>O. — III. 20.110 mg Sbst.: 41.840 mg CO<sub>2</sub>, 9.105 mg H<sub>2</sub>O. — 16.565 mg Sbst.: 34.410 mg CO<sub>2</sub>, 7.560 mg H<sub>2</sub>O. — 0.1452 g Sbst.: 0.3016 g CO<sub>2</sub>, 0.0663 g H<sub>2</sub>O. — 36.345 mg Sbst.: 5.9 ccm N (19°, 721 mm). — 0.1431 g Sbst.: 21.5 ccm N (17°, 759 mm).

C<sub>22</sub>H<sub>22</sub>O<sub>6</sub>N<sub>6</sub>. Ber. C 56.6, H 4.8, N 18.0.

Gef. » 56.7, 56.4, 56.7, 56.7, 56.7.

» H 5.0, 5.0, 5.1, 5.1, 5.1.

» N 17.6, 17.5.

Das schwerer zu entwässernde Hydrat wurde durch Zusatz von Wasser zur kalten (Nr. I) oder heißen (Nr. II) acetonischen Lösung des Osazons oder durch allmähliches Eindunsten einer solchen Lösung an der Luft (Nr. III) gewonnen. Die Präparate wurden teils bei 100—110° (Nr. II und III), teils bei 150° (Nr. I) getrocknet. Der Schmelzpunkt lag bei etwa 273°.

I. 20.585 mg Sbst.: 42.875 mg CO<sub>2</sub>, 9.200 mg H<sub>2</sub>O. — II. 20.690 mg Sbst.: 42.835 mg CO<sub>2</sub>, 8.820 mg H<sub>2</sub>O. — III. 0.1274 g Sbst.: 0.2666 g CO<sub>2</sub>, 0.0536 g H<sub>2</sub>O. — 0.1383 g Sbst.: 21.3 ccm N<sup>1)</sup> (16°, 757 mm).

C<sub>22</sub>H<sub>22</sub>O<sub>6</sub>N<sub>6</sub>. Ber. C 56.6, H 4.8, N 18.0.

Gef. » 56.8, 56.5, 57.1, » 5.0, 4.8, 4.7, » 17.9.

C. *Dihydrat*. Dimethyl-oxy-cumaranon wurde in kalter alkoholischer Lösung mit 2 Molg. salzsaurem Nitrophenylhydrazin versetzt, der im Laufe von 1—2 Tagen ausgeschiedene, hellziegelrote Niederschlag abfiltriert, mit Alkohol gewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

19.900 mg Sbst.: 39.605 mg CO<sub>2</sub>, 9.520 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>22</sub>H<sub>24</sub>O<sub>7</sub>N<sub>6</sub>. Ber. C 54.5, H 5.0.

Gef. » 54.3, » 5.4.

*p*-Bromphenylhydrazon des 1,4-Dimethyl-1-oxy-cumaranons.

In guter Ausbeute gewinnt man diese Verbindung, wenn man das Keton mit dem doppelten Gewicht = 1½ Äquiv. *p*-Bromphenylhydrazin-chlorhydrat einige Zeit — bei Verwendung von etwa 3 g Keton 20—30 Minuten — auf dem Wasserbade kocht. Die Umsetzung geht auch in der Kälte vor sich, verläuft aber dann recht langsam; andererseits schadet zu langes Kochen, da dann der krystallinische Niederschlag, der sich schon nach wenigen Sekunden abzuscheiden beginnt, mehr und mehr in eine schmierige Masse übergeht.

<sup>1)</sup> Über 33-prozentiger Kalilauge gemessen.

Das Rohprodukt wird aus Methylalkohol oder besser aus einem Gemisch von Petroläther und Benzol umkrystallisiert; nach zweimaliger Krystallisation pflegt der Schmelzpunkt konstant zu sein.

Der Körper scheidet sich aus dem erwähnten Gemisch in kleinen, goldgelben Prismen oder leuchtend schwefelgelben Nadeln ab; aus verdünntem Methylalkohol kommt er in sehr feinen, verfilzten, gelben Nadeln heraus. Der Schmelzpunkt liegt stets bei 149°. In alkoholischer Lauge löst sich die Substanz mit orangegelber Farbe, fällt aber beim Verdünnen mit Wasser wieder aus.

Der Körper ist ein wasserfreies Hydrazon.

0.1113 g Sbst.: 0.2264 g CO<sub>2</sub>, 0.0459 g H<sub>2</sub>O. — 0.1661 g Sbst.: 0.0904 g AgBr.

C<sub>16</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Br. Ber. C 55.3, H 4.3, Br 23.1.  
Gef. » 55.5, » 4.6, » 23.2.

*p-Nitrophenylhydrazone des 1.4-Dimethyl-1-oxy-cumaranon.*

Über Darstellung und Eigenschaften dieses bereits früher beschriebenen Körpers sei noch Folgendes bemerkt:

Um rasch ein reines Präparat zu gewinnen, empfiehlt es sich, das Dimethyl-oxy-cumaron mit 1½ Äquiv. salzsaurem *p*-Nitrophenylhydrazin in kalter alkoholischer Lösung etwa ¼ Stde. stehen zu lassen, darauf den dicken, roten Niederschlag abzusaugen, auf Ton zu streichen und zweimal mit Benzol auszukochen. Den Auszug läßt man eindunsten, wobei sich kleine Mengen Osazon auszuschleiden pflegen, die man durch rechtzeitiges Filtrieren entfernt. Den rötlich-gelb gefärbten Rückstand krystallisiert man aus heißem Methylalkohol um, bis der Schmp. 176—177° erreicht ist, was nach zwei Krystallisationen der Fall zu sein pflegt.

Der Körper scheidet sich hierbei zunächst in haarfeinen, konzentrisch verwachsenen, schwefelgelben Nadelchen aus, denen später derbe, orangefarbene, flache Nadeln und Prismen folgen. Krystallisiert man diese erneut aus Methylalkohol um und kühlt die Lösung rasch ab, so erstarrt das Ganze wiederum zu einem Brei feiner Nadelchen, denen höchstens vereinzelte kurze, derbe, bernsteinfarbige Prismen beigemischt sind. In trockenem Zustand halten sich die Nadelchen; in Berührung mit der Flüssigkeit verwandeln sie sich aber über Nacht in die derben Prismen.

Daß die Verbindung kein Hydratwasser enthält, wurde durch die folgenden Analysen bestätigt.

20.125 mg Sbst.: 45.170 mg CO<sub>2</sub>, 8.895 mg H<sub>2</sub>O. — 34.870 mg Sbst.: 4.4 ccm N (17.5°, 715 mm).

C<sub>16</sub>H<sub>15</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 61.3, H 4.8, N 13.4.  
Gef. » 61.2, » 4.9, » 13.7.

*p,p'*-Dinitro-osazon des Äthyl-*p*-kresyl-diketons.

Von den ersten Präparaten, die durch etwa eintägiges Stehen einer alkoholischen Lösung der Komponenten in der Kälte gewonnen worden waren, stellte das eine ein dunkelrotes, krystallinisches Pulver, das andere Blättchen und flache Nadeln dar, die in Farbe und Glanz dem Chromsäureanhydrid ähnelten. Diese Produkte färbten sich beim Erhitzen im Capillarröhrchen bereits unter 200° orangerot und schmolzen bei 248—249°. Kochte man sie längere Zeit mit Alkohol, so gingen sie allmählich in Lösung; bei weiterem Kochen fiel dann ein orangerotes Krystallpulver aus. Rascher erfolgte die gleiche Umwandlung, wenn man die Proben mit Eisessig erhitze.

Bei späteren Versuchen, mochten sie in der Hitze oder in der Kälte angestellt werden, wurden sofort orangerote Präparate erhalten, die gleichfalls alle den angegebenen Schmelzpunkt besaßen. Das Aussehen dieser heller gefärbten Produkte änderte sich nicht, wenn sie mit Toluol gekocht und daraus umkrystallisiert oder stundenlang mit Eisessig auf dem Wasserbad erwärmt wurden. Auch wenn man sie einige Zeit in wäßrigem Aceton gelöst hielt, krystallisierten beim Erkalten wieder orangefarbene, glänzende Nadeln mit bläulichem Oberflächenschimmer aus.

Die Analysen sprechen, ebenso wie das Verhalten der Substanz, dafür, daß die rote Form des Körpers ein Hydrat ist, wenn auch der Wasserstoffgehalt zu niedrig gefunden wurde; leider konnte die Verbrennung aus Mangel an Material nicht wiederholt werden. In der orangefarbigem Modifikation liegt ohne Zweifel das wasserfreie Osazon vor.

A. Rote Substanz. 20.245 mg Sbst.: 42.655 mg CO<sub>2</sub> 7.790 mg H<sub>2</sub>O. — 0.1496 g Sbst.: 23.7 ccm N (21°, 739 mm).

C<sub>23</sub>H<sub>24</sub>O<sub>6</sub>N<sub>6</sub>. Ber. C 57.5, H 5.0, N 17.5.  
Gef. » 57.5, » 4.3, » 17.9.

B. Orangefarbige Substanz. 20.105 mg Sbst.: 43.890 mg CO<sub>2</sub>, 8.505 mg H<sub>2</sub>O. — 20.165 mg Sbst.: 43.915 mg CO<sub>2</sub>, 9.060 mg H<sub>2</sub>O. — 20.155 mg Sbst.: 44.385 g CO<sub>2</sub>, 8.650 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>23</sub>H<sub>22</sub>O<sub>5</sub>N<sub>6</sub>. Ber. C 59.7, H 4.8.  
Gef. » 59.5, 59.4, 60.1, » 4.7, 5.0, 4.8.

*p,p'*-Dinitro-osazon des Isopropyl-*p*-kresyl-diketons.

Läßt man 1-Isopropyl-4-methyl-cumaranon mit 2—3 Äquivalentgewichten salzsauren *p*-Nitrophenylhydrazins in alkoholisch-wäßriger Lösung bei gewöhnlicher Temperatur stehen, so beginnt erst nach einigen Tagen die Abscheidung eines roten Öles, das bei weiterem Stehen allmählich harzig und schließlich krystallinisch wird. Die späteren Ausscheidungen pflegen sofort krystallinisch zu sein. Ähnlich

verläuft der Versuch, wenn man bei gelinder Wärme arbeitet, nur erhält man dann rascher und leichter das krystallinische Endprodukt.

Die so gewonnenen Präparate sind kräftig orangerot gefärbt und können aus viel Methylalkohol umkrystallisiert werden; ebenso fällt die Substanz unverändert aus, wenn man sie einige Zeit in wäßrig-acetonischer Lösung erhitzt und dann durch mehr Wasser zur Abscheidung bringt. Kocht man sie dagegen mit Eisessig, so krystallisieren aus der erst entstandenen klaren Lösung bei weiterem Erhitzen kleine, derbe, glänzende, gelbe Prismen aus. Ebenso verwandelt sich die rote Form bei höherer Temperatur in die gelbe; je nach der Schnelligkeit des Erhitzens findet die Verfärbung kurz vor oder nach 200° statt. Der Schmelzpunkt liegt bei 254—255°, wenn langsam, bei 258—259°, wenn rasch erhitzt wird.

Das gelbe Osazon entsteht auch, wenn man das Keton mit zwei Molg. Nitrophenylhydrazinchlorhydrat etwa 24 Stdn. in alkoholischer Lösung kocht. Die Rohprodukte sehen ockergelb aus. Aus heißer wäßrig-acetonischer Lösung fällt die Substanz auf Wasserzusatz als leuchtend grünstichig-gelbes Pulver aus; eine Umwandlung in die orangerote Modifikation wurde niemals beobachtet.

Beide Formen sind nach den Analysen wasserfrei.

A. *Rote Substanz.* 20.215 mg Sbst.: 44.325 mg CO<sub>2</sub>, 9.910 mg H<sub>2</sub>O. — 20.585 mg Sbst.: 45.080 mg CO<sub>2</sub>, 9.035 mg H<sub>2</sub>O. — 0.1992 g Sbst.: 30.8 ccm N (14°, 747 mm).

B. *Gelbe Substanz.* 20.400 mg Sbst.: 43.305 mg CO<sub>2</sub>, 10.130 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>24</sub>H<sub>26</sub>O<sub>6</sub>N<sub>6</sub> (Hydrat). Ber. C 58.3, H 5.3, N 17.0.

C<sub>24</sub>H<sub>24</sub>O<sub>5</sub>N<sub>6</sub>. » » 60.5, » 5.1, » 17.5.

A. Gef. » 59.8, 59.7, » 5.5, 4.9, » 17.8.

B. » » 60.6, » 5.6.

*p-Nitrophenylhydrazon des 1.3.5-Trimethyl-cumaranons.*

Aus einer alkoholischen Lösung äquimolekularer Mengen der Komponenten, die man bei gewöhnlicher Temperatur stehen läßt, beginnt sich der Körper nach etwa 2 Tagen in Krystallen abzuscheiden. Aus heißem Alkohol oder Benzol krystallisiert er in orangeroten Nadelchen und Schüppchen, die bei 214°—215° schmelzen, jedoch bereits vorher etwas erweichen. Die Substanz ist mäßig löslich in Methyl- und Äthylalkohol, so gut wie unlöslich in Petroläther und Benzin.

Die Analysen ergaben, daß das Produkt das normale Nitrophenylhydrazon des Ketons darstellt.

20.405 mg Sbst.: 49.050 mg CO<sub>2</sub>, 11.010 mg H<sub>2</sub>O. — 0.0930 mg Sbst.: 11.0 ccm N (17°, 747 mm).

$C_{17}H_{19}O_4N_3$ (Hydrat).	Ber. C 62.0, H 5.8, N 12.8.
$C_{17}H_{17}O_3N_3$ .	» » 65.6, » 5.5, » 13.5.
	Gef. » 65.6, » 6.0, » 13.4.

*p,p'*-Dinitro-osazon des Methyl-symm.-m-xylyl-diketons.

Diese Verbindung entsteht, wenn man das Trimethyl-cumaranon mit überschüssigem *p*-Nitrophenylhydrazon 1—2 Stdn. in alkoholischer Lösung erhitzt. Nach dem Auskochen mit Alkohol ist der krystallinische Niederschlag, der sich ausgeschieden hat, rein. Aus viel heißem Alkohol kann er umkrystallisiert werden.

Tief rubinrote Nadelchen mit metallischem, bläulich-violetttem Oberflächenlanz. Schmp.: 281°. Sehr schwer löslich.

Auch dieses Osazon ist wasserfrei.

20.065 g Sbst.: 43.520 mg  $CO_2$ , 8.925 mg  $H_2O$ . — 0.0903 g Sbst.: 15.1 ccm N (21°, 747 mm).

$C_{23}H_{24}O_6N_6$ (Hydrat).	Ber. C 57.5, H 5.0, N 17.5.
$C_{23}H_{22}O_5N_6$ .	» » 59.7, » 4.8, » 18.2.
	Gef. » 59.2, » 5.0, » 18.6.

*p*-Nitrophenylhydrazon des Benzaldehyds.

*Acetat des normalen Hydrazons.* Man übergießt das Hydrazon mit überschüssigem Acetylchlorid und erwärmt das Gemisch, sobald die erste heftige Einwirkung vorüber ist, unter Rückfluß auf dem Wasserbad. Der zunächst entstandene gelbe Körper geht dabei allmählich in Lösung. Man gießt die klare Flüssigkeit in Wasser und krystallisiert die ausgeschiedene feste Substanz aus Alkohol um.

Schwach gelblich gefärbte, kleine Nadeln vom Schmp. 174°—175°.

20.215 mg Sbst.: 47.005 mg  $CO_2$ , 9.740 mg  $H_2O$ .

$C_{15}H_{13}O_3N_3$ .	Ber. C 63.6, H 4.6.
	Gef. » 63.4, » 5.4.

*Triacetat des Hydrazon-Hydrats.* Man erwärmt das Hydrazon mit Essigsäureanhydrid und 2 Tropfen konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad, bis die anfangs gelbbraune Lösung rein gelb geworden ist — etwa 2—3 Stdn. — Das ausgeschiedene dicke Öl erstarrt beim Verreiben mit Methylalkohol zu einer weißen Masse, die aus Alkohol umkrystallisiert werden kann.

Der Körper bildet farblose Schuppen und schmilzt bei 154°—155°.

0.1592 g Sbst.: 0.3464 g  $CO_2$ , 0.0792 g  $H_2O$ . — 0.1510 g Sbst.: 14.55 ccm N (16°, 749 mm).

$C_{19}H_{19}O_6N_3$ .	Ber. C 59.2, H 5.0, N 10.9.
	Gef. » 59.3, » 5.6, » 11.1.

## B. Semicarbazone.

Das im allgemeinen Teil Gesagte möge durch einige Beispiele aus der Reihe des 1.4-Dimethyl- und des 1-Methyl-4-äthyl-cumaranons belegt werden. Die Semicarbazone anderer Cumaranone wurden weniger genau untersucht und sollen daher weggelassen werden.

*Semicarbazon des o-[ $\alpha$ -Semicarbazido-propionyl]-p-kresols.*

*Wasserfreies Semicarbazon.* 2 g 1.4-Dimethyl-cumaranon wurden unter den bekannten Bedingungen 24 Stdn. bei 40°—50° mit Semicarbazid behandelt. Da eine Probe sich ohne Rückstand in Alkali löste, war kein Monosemicarbazon mehr vorhanden. Nach dem Trocknen schmolz das Produkt, ein weißes krystallinisches Pulver, bei 227°

20.300 mg Sbst.: 36.405 mg CO<sub>2</sub>, 12.065 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>N<sub>6</sub>. Ber. C 49.0, H 6.2.

Gef. » 48.9, » 6.6.

*Hydrat.* Man ließ das Disemicarbazon einige Stunden in kalter Natronlauge stehen und fällte es dann durch Salzsäure. Der weiße, feinpulverige Niederschlag schmolz gleichfalls bei 227°, stellte aber ein Monohydrat dar.

42.53 mg Sbst.: 72.8 mg CO<sub>2</sub>, 24.0 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>12</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>N<sub>6</sub>. Ber. C 46.2, H 6.4.

Gef. » 46.7, » 6.3.

*Disemicarbazon des Methyl-p-kresyl-diketons.*

1.4-Dimethyl 1-oxy-cumaranon (2 g) und Semicarbazid ließ man bei etwa 50° aufeinander einwirken. Nach einigen Stunden war die Umsetzung beendet. Die ausgeschiedenen glänzenden Krystalle wurden mehrfach mit Alkohol gewaschen und dann auf dem Wasserbad getrocknet. Sie schmolzen je nach der Schnelligkeit des Erhitzens zwischen 207° und 210° unter starkem Aufschäumen.

Ein anderes Präparat, das in der Kälte dargestellt und im Vakuum getrocknet worden war, verhielt sich ebenso.

Beim Verreiben mit Eisessig wurde die Substanz sofort porzellanartig weiß und schmolz nunmehr nach dem Trocknen auf dem Wasserbad bei etwa 229°.

Von zwei Proben, die in Lauge gelöst und durch Salzsäure wieder ausgefällt waren, schmolz die eine wie das Ausgangsmaterial bei 207°—210°, die andere bei 227°—228°.

Die Verbrennungen sämtlicher vier Produkte lieferten Werte, die zwischen den für das wasserfreie Disemicarbazon und den für ein Monohydrat berechneten Zahlen liegen.

*Semicarbazon des o-[ $\alpha$ -Semicarbazido-butryl-]-p-kresols*  
oder

*Disemicarbazon des Äthyl-p-kresyl-diketons*<sup>1)</sup>.

*Wasserfreie Substanz.* Die Umsetzung von 4 g 4-Methyl-1-äthylcumaranon und 3 Molgew. Semicarbazid war bei 40—50° nach ungefähr 24 Stdn. vollendet. Die ausgeschiedenen derben, glänzenden Prismen wurden mehrfach mit Alkohol ausgekocht, um etwa beigemengtes Monosemicarbazon zu entfernen, und dann auf dem Wasserbade getrocknet.

Die Analysenwerte beweisen, daß die Substanz wasserfrei ist, lassen aber die Frage, welche von den beiden in der Überschrift genannten Verbindungen vorliegt, offen.

20.190 mg Sbst.: 38.045 mg CO<sub>2</sub>, 11.495 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>13</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>N<sub>6</sub>. Ber. C 51.0, H 5.9.

C<sub>13</sub>H<sub>20</sub>O<sub>3</sub>N<sub>6</sub>. » » 50.6, » 6.5.

Gef. » 51.4, » 6.4<sup>2)</sup>.

Der Körper krystallisiert aus Alkohol in glasglänzenden, flachen Nadeln und rhombenförmigen Täfelchen. Langsam erhitzt schmilzt er bei 225°, rasch bei 230°. (Frühere Angabe: 223—224°). Von Laugen wird die Substanz mit schwach gelblicher Farbe aufgenommen; ihre Lösung in konzentrierter Salzsäure ist grünstichig gelb und wird beim Erwärmen goldgelb.

*Hydrat.* Säuert man die alkalische Lösung des Semicarbazons an, so scheiden sich bei ruhigem Stehen langsam kleine, glänzende Kryställchen aus, während beim Kratzen rasch ein pulveriger, weißer Niederschlag ausfällt. Dieses Produkt schmilzt bereits bei ungefähr 160° unter stürmischer Gasentwicklung und ist durch Anlagerung von 1 Molekül Wasser entstanden.

Ob der Körper das Monohydrat eines Disemicarbazons oder eines Semicarbazido-semicarbazons ist, bleibt nach den Ergebnissen der Analyse gleichfalls unentschieden.

20.455 mg Sbst.: 35.945 mg CO<sub>2</sub>, 11.990 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>13</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>N<sub>6</sub>. Ber. C 48.1, H 6.2.

C<sub>13</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub>N<sub>6</sub>. » » 47.8, » 6.8.

Gef. » 47.9, » 6.6.

Erwärmt man die Substanz einige Zeit auf dem Wasserbad, so erhält man ein Produkt vom Schmp. 225°, d. h. das wasserfreie Semicarbazon. Auch durch Kochen mit Alkohol wird das Hydrat allmählich entwässert, doch geht die Abspaltung von Wasser dann langsamer vor sich.

<sup>1)</sup> Vergl. B. 50, 1166 [1917].

<sup>2)</sup> Frühere Werte: 51.3% C, 6.9% H.

*Disemicarbazon des Methyl-phenyl-diketons.*

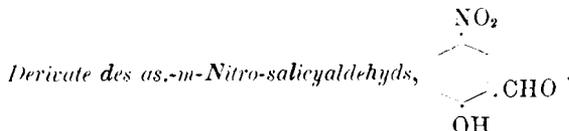
Diesen Körper stellte man in der üblichen Weise aus dem Diketon dar, um zum Vergleich ein unzweifelhaft einheitliches Disemicarbazon von ähnlicher Konstitution wie die vorstehenden Verbindungen zu besitzen.

Weißes Krystallpulver vom Schmp. 229—232°. In den meisten Mitteln schwer löslich. Der Körper ist wasserfrei.

20.025 mg Sbst.: 37.260 mg CO<sub>2</sub>, 9.830 mg H<sub>2</sub>O. — 0.1957 g Sbst.: 53.7 ccm N (19°, 771 mm).

C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>N<sub>6</sub>. Ber. C 50.4, H 5.4, N 32.1.  
Gef. » 50.8, » 5.5, » 32.0.

## C. Anile.



*Anil.* Äquimolekulare Mengen Aldehyd und Anilin wurden 1/2 Std. in benzolischer Lösung auf dem Wasserbad erwärmt. Beim Erkalten schied sich das Anil in schönen gelben Nadeln aus, die nochmals aus Benzol umkrystallisiert wurden.

Leicht löslich in Chloroform, mäßig in Benzol und Eisessig, schwer in Methyl- und Äthylalkohol, Äther und Ligroin. Schmp.: 133°.

0.1633 g Sbst.: 17.1 ccm N (25°, 770 mm).

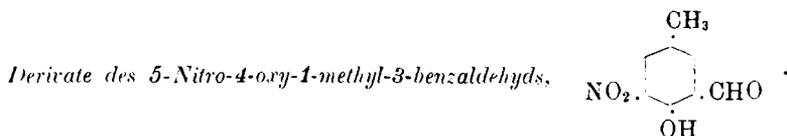
C<sub>13</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>. Ber. N 11.6. Gef. N 11.8.

*Diacetat des Anil-Hydrats.* Gleiche Gewichtsmengen von Anil und Essigsäureanhydrid werden 2 Stdn. gekocht. Beim Eingießen in Wasser erstarrte das Reaktionsprodukt rasch zu einer weißen Masse, die man zweimal aus Alkohol umkrystallisierte.

Farblose Nadeln vom Schmp. 145°. Sehr leicht löslich in Chloroform, leicht in Eisessig und Benzol, mäßig in Methyl- und Äthylalkohol, schwer in Ligroin.

0.2031 g Sbst.: 0.4458 g CO<sub>2</sub>, 0.0882 g H<sub>2</sub>O. — 0.1444 g Sbst.: 0.3163 g CO<sub>2</sub>, 0.0660 g H<sub>2</sub>O. — 0.1146 g Sbst.: 8.6 ccm N (30°, 760 mm). — 0.2234 g Sbst.: 16.4 ccm N (31°, 759 mm). — 0.1035 g Sbst.: 7.4 ccm N (27.5°, 760 mm).

C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 59.3, H 4.7, N 8.1.  
Gef. » 59.9, 59.7, » 4.8, 5.1, » 8.1, 7.9, 7.9.



*Anil.* Man löst den Aldehyd (1 Molgew.) und Anilin (1¼ Molgew.) in Eisessig, erhitzt 2 Minuten zum schwachen Sieden und krystallisiert das beim Erkalten ausgeschiedene Produkt aus Benzol um.

Orangerote, flache Nadeln vom Schmp. 133.5—134.5°. Leicht löslich in Benzol, mäßig in Alkohol und Eisessig, schwer in Äther und Ligroin.

0.1315 g Sbst.: 0.3170 g CO<sub>2</sub>, 0.0570 g H<sub>2</sub>O. — 0.1614 g Sbst.: 15.3 ccm N (160°, 757 mm).

C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 65.6, H 4.7, N 10.9.

Gef. » 65.7, » 4.9, » 11.0.

*Anilinsalz des Anils.* Löst man das Anil in wenig heißem Anilin auf, so scheidet sich beim Erkalten aus der dunkelgefärbten Flüssigkeit das Salz in derben Krystallen aus. Man kann es auch unmittelbar aus dem Aldehyd und überschüssigem heißen Anilin gewinnen. Ebenso entsteht es, wenn man das Phenylhydrazon des Aldehyds oder dessen *O*-Acetat mit Anilin einige Stunden auf 110—120° erhitzt.

Die Eigenschaften dieses Salzes sind bereits im allgemeinen Teil angegeben worden.

Für die Analyse wurden frisch dargestellte Präparate fein zerrieben, rasch auf Ton oder zwischen Fließpapier getrocknet und dann sofort analysiert.

0.1442 g Sbst.: 15.6 ccm N (19°, 767 mm). — 0.2518 g Sbst.: 27.6 ccm N (23°, 757 mm).

C<sub>20</sub>H<sub>19</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>. Ber. N 12.0. Gef. N 12.5, 12.3.

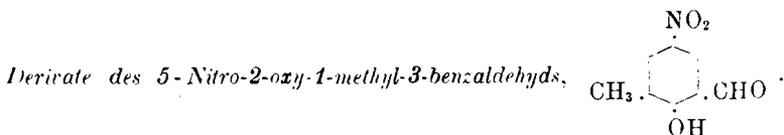
*Diacetat des Anil-Hydrats.* Wurde durch kurzes Kochen des Anils mit Essigsäureanhydrid unter Zusatz von wasserfreiem Natriumacetat gewonnen.

Weiß, glänzende Plättchen aus Alkohol. Schmp. 167°. Löslichkeit ähnlich wie die des oben beschriebenen Diacetats.

20.085 mg Sbst.: 44.575 mg CO<sub>2</sub>, 9.615 mg H<sub>2</sub>O. — 32.670 mg Sbst.: 2.25 ccm N (22°, 718 mm).

C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 60.3, H 5.1, N 7.8.

Gef. » 60.5, » 5.4, » 7.3.



*Anil.* Der Körper wird durch kurzes Kochen der Komponenten in benzolischer Lösung gewonnen und kann aus viel Alkohol oder wenig Benzol umkrystallisiert werden.

Schöne goldgelbe, glänzende Nadeln, die bei 176—177° schmelzen. Leicht löslich in Benzol, mäßig in Eisessig und Alkohol, schwer in Ligroin.

0.1875 g Sbst.: 18.4 ccm N (24°, 753 mm).

$C_{14}H_{12}O_3N_2$ . Ber. N 10.9. Gef. N 10.9.

*Diacetat des Anil-Hydrats*. Nach einstündigem Kochen mit Essigsäureanhydrid war das Anil noch nicht völlig acetyliert. Man fügte daher etwas Natriumacetat hinzu und kochte noch 2 Stunden. Das anfangs ölige Reaktionsprodukt erstarrte unter Wasser rasch zu einer festen, grauen Masse und wurde aus Alkohol umkrystallisiert.

Kleine, farblose, glänzende Schuppen vom Schmp. 153—154°. Leicht löslich in Benzol, mäßig in Alkohol und Eisessig, schwer in Ligroin.

0.1817 g Sbst.: 11.8 ccm N (20°, 760 mm). -- 0.1159 g Sbst.: 8.2 ccm N (24°, 760 mm).

$C_{18}H_{18}O_6N_2$ . Ber. N 7.8. Gef. N 7.4, 7.9.

Marburg, Chemisches Institut.

## 207. Hugo Kauffmann: Über die Fluorescenz von Cyanverbindungen.

(Eingegangen am 4. Oktober 1917.)

1. Die prächtige Fluorescenz der komplexen Platincyanüre legt die Vermutung nahe, daß das Cyanradikal Fluorescenz-Erscheinungen begünstigt, und bietet deshalb einen besonderen Anreiz zur Untersuchung auch von organischen Cyanverbindungen. Im Gebiete der aromatischen Reihe sind fluorescierende Cyanverbindungen durchaus keine Seltenheit, und schon die einfachste der in Betracht kommenden Substanzen, das Benzonnitril, ist als Beispiel zu nennen. Die starke, ultraviolette Fluorescenz dieser Substanz<sup>1)</sup> weist in der Tat dem Cyan vielen anderen Säureresten gegenüber eine bevorzugte Rolle zu.

Damit im Einklang steht die Tatsache, daß gleichfalls bei auxochromhaltigen Derivaten des Benzonnitrils intensive Fluorescenz-Erscheinungen angetroffen werden. Eines der wichtigsten Beispiele ist das 2.5-Dimethoxy-benzonnitril, das, weil es sich vom stark fluorescierenden Hydrochinon-dimethyläther ableitet, infolge der Gegenwart von Cyan erst recht fluorescieren sollte. Die Substanz wurde vor 12 Jahren

<sup>1)</sup> In alkoholischer Lösung. Ley und v. Engelhardt, Ph. Ch. 74, 39 [1910].