

leicht; das blaue Ammoniumsalz ist in Wasser schwer löslich; konzentrierte Schwefelsäure löst mit grüner Farbe, verdünnt man mit Wasser, so bleibt die Flüssigkeit klar.

Anthrachinon-2.1,3.2-naphthacridon (Formel VI).

1 g fein pulverisierter Anthrachinonyl-2-amino-3-naphthoesäuremethylester, 3 g Natriumhydrosulfit, 3 cem Natronlauge (33-prozentig) und 50 cem Wasser wurden unter Luftabschluß und häufigem Schütteln auf 40—50° erwärmt. Das Gemisch färbte sich bald grün, der Ester ging in Lösung. Nach Ablauf von 12 Stunden wurde die klare, intensiv grüne Lösung mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt und Luft hindurch geleitet, wobei sich das violette Anthrachinon-naphthacridon völlig ausschied. Es wog 0.9 g und schmolz bei 330—335°. Es wurde erst mit Toluol ausgekocht, dann aus Nitrobenzol umkrystallisiert und hierbei in kleinen, verfilzten, dunkelvioletten Nadelchen erhalten, die gegen 360° schmolzen.

0.1301 g Sbst.: 0.3806 g CO₂, 0.0423 g H₂O.

C₂₅H₁₃O₃N (375.11). Ber. C 79.98, H 3.49.

Gef. » 79.79, « 3.64.

Das Anthrachinon-2.1,3.2-naphthacridon ist in den gebräuchlichen niedrig siedenden Lösungsmitteln unlöslich; Eisessig sowie Toluol lösen nur Spuren mit violetter Farbe; Nitrobenzol und Pyridin lösen außerordentlich schwer mit blavioletter Farbe. Das Acridon gibt eine grüne Küpe, aus der Baumwolle in dunkelgrünen Tönen angefärbt wird, die beim Verhängen blaviolett werden.

3. Carl Bülow und Richard Huß: Zur Kenntnis diaryl-substituierter Hydrazidin-carbonsäureester und ihrer Spaltstücke. Abbau des acetessigsäuren Äthyls bis zu Derivaten der Ameisensäure.

[Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 26. Oktober 1917.)

Vor kurzem haben Bülow und Huß¹⁾ gezeigt, wie man in glatt verlaufenden Reaktionen, vom Oxalsäuremonoester-[2.4-dichlor-phenylhydrazon]-säure-{chlorid}²⁾ ausgehend, zu substituierten Hydrazidin-carbonsäureestern der allgemeinen Formel [R.NH.N]:C*(COOC₂H₅). {NH.R'} gelangen kann. Durch die neue Synthese ist diese schon

¹⁾ C. Bülow und R. Huß, B. 50, 1478—1497 [1917].

²⁾ C. Bülow und P. Neber, B. 45, 3732 [1912]; 46, 2032 [1913] usw.

rein theoretisch wichtige Gruppe unseres organisch-chemischen Systems, die seither nur durch wenige Repräsentanten vertreten war, zu einer leicht zugänglichen geworden. Sie wird, in ihre Klassen und Ordnungen zerlegt, das Interesse der Chemiker in erhöhtem Maß in Anspruch nehmen, vor allen Dingen durch jene Reihe, welche sich von den vorgenannten dadurch ableitet, daß anstelle der Carbäthoxylgruppe ein Acidylrest steht, dem Ausdrucke $[R.NH.N]:C^*(CO.R'')$. $\{NH.R'\}$ entsprechend¹⁾.

Um auf gesicherter Grundlage weiter bauen zu können, ist es in rein wissenschaftlichem Sinne notwendig, die durch die Synthese bereits erschlossene Konstitution der neuen Hydrazidine durch Umwandlung und Abbau in ihre einzelnen Bestandteile zu zerlegen, und so die aufgestellten Formeln zu sichern.

Aus der großen Reihe der uns zur Verfügung stehenden Substanzen haben wir zu dem Zwecke das Oxalsäuremonoester-[2.4-dichlor-phenylhydrazon]-säure- $\{o$ -toluid} als Prototyp deswegen herausgenommen, weil bei eventueller gleichzeitiger Abspaltung von 2.4-Dichlor-anilin oder 2.4-Dichlor-phenylhydrazin einerseits und dem nebenher gebildeten o -Toluidin andererseits, die erstgenannten beiden Basen feste Substanzen sind, im Gegensatz zum flüssigen 1.2-Methylanilin.

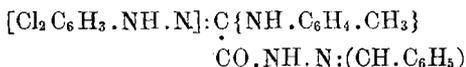
Diese entgegengesetzten physikalischen Eigenschaften erleichtern die Trennung der mechanisch gemischten Basen, deren Isolierung auf mechanischem Wege, bei den in solchen Fällen geringen zur Verfügung stehenden Mengen und dem gleichartigen chemischen Charakter der Spaltkörper, naturgemäß besondere Schwierigkeiten bieten würden.

Das der einwertigen Hydrazidingruppe: $(R.NH.N):C(NH.R_1)$ anhängende Carbäthoxyl $[C(O).OC_2H_5]$ konnte als solches mit Leichtigkeit charakterisiert werden durch seine Überführung in das Carbonsäureamid, durch Einwirkung von Ammoniak in alkoholischer Lösung auf den Ester: $[Cl_2 C_6 H_3 .NH.N]:C(CO.NH_2) .\{NH.C_6 H_4 .CH_3\}$. Nicht genug damit: Zum Oxalsäuremonoamid-[2.4-dichlor-phenylhydrazin]-säure- $\{o$ -toluid} konnten wir auch noch auf einem umgekehrten Wege gelangen: Man kombiniert Phenyldiazoniumchlorid mit acetessigsäurem Äthyl und führt den gebildeten [Anilin-azo]-acetessigester nach der Vorschrift von Bülow in [Anilin-azo]-acetessigsäure-amid über. Läßt man darauf in alkoholischer Lösung Chlor einwirken, so entsteht das Oxalsäuremonoamid-[2.4-dichlor-phenylhydrazon]-säure- $\{chlorid\}$: $[Cl_2 C_6 H_3 .NH.N]:C(CO.NH_2) .\{Cl\}^*$, welches mit o -Toluidin* bis zur beginnenden

¹⁾ C. Bülow und P. Neber, B. 46, 2370 [1913].

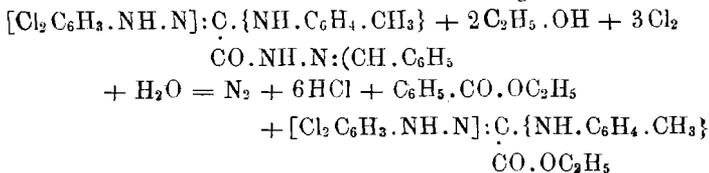
Reaktion verschmolzen, genau dasselbe, auf jenem anderen Wege erhaltene, rein weiße Hydrazidin-carbonsäure-monoamid liefert. Trotz dieses allein schon vollgültigen Beweises für das Vorhandensein einer freien Carboxylgruppe haben wir sie noch in die Carbonsäure-hydrazid-Gruppe: CO.NH.NH_2 übergeführt, die sich nach den bekannten Curtiusschen Reaktionen besonders leicht mit Aldehyden und Ketonen verkuppeln läßt. So etwas nimmt ja heute für sich allein kein wissenschaftliches Interesse mehr in Anspruch, da diese Reaktionen von dem genannten Forscher und seinen zahlreichen Mitarbeitern sehr ausgiebig bearbeitet worden sind.

Wenn wir die Kondensation mit vereinzelt Repräsentanten organischer Verbindungen mit Carbonylgruppen dennoch ausführten, so geschah es, um die neue Bülowische Spaltungsreaktion der Hydrazidine mittels Chlors auch auf so relativ kompliziert gebaute Körper wie Oxalsäure-(benzaldehyd)-monohydranon-(2,4-dichlor-phenylhydrazon)-säure-{*o*-toluid},



zunächst einmal rein qualitativ zu untersuchen. Dabei ergab sich, daß der Säurealdehydrest $\leftarrow [\text{CO.NH.N}:(\text{CH.C}_6\text{H}_5)]$ unter Stickstoffentwicklung zerstört wird, wobei sich, unter den obwaltenden Umständen, gleichzeitig Benzoesäureester oder sein Chlorierungsprodukt bilden muß und die Gruppe $[\text{CO.NH.N}]$: in Carbäthoxyl verwandelt wird.

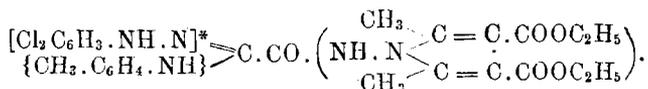
Der erste Prozeß ist also durch die Gleichung:



auszudrücken; d. h. die Reaktion ist in diesem Teile seines ganzen Verlaufes eine rückläufige, denn so wie aus dem Oxalsäureester-[2,4-dichlor-phenylhydrazon]-säure-{*o*-toluid} das Säurehydrazid dargestellt wurde, so ist das letztere durch Chlor in alkoholischer Lösung wieder in den Hydrazidin-carbonsäureester zurückverwandelt worden. Und aus ihm spaltet sich nun, in sekundärer Reaktion, Phenyl-diazoniumsalz ab, das durch seine Kombinationsfähigkeit mit α -Naphthylamin in salzsaurer, oder mit β -Naphthol in essigsaurer Lösung mit aller Schärfe nachgewiesen werden kann.

Prinzipiell abweichend von den reinen Hydrazonen usw. sollten sich gegen die Bülowische Chlorspaltung diejenigen diarylsubsti-

tuierten Hydrazidin-carbonsäure-hydrazid-Kondensationen verhalten, bei denen das β -Stickstoffatom des Hydrazinrestes zum integrierenden Bestandteil eines heterocyclischen Ringes geworden ist. Dann ist der primäre Stickstoff mit ihm in »N-Amino-Bindung« verkettet. Zu einer solchen Substanz gelangt man, wenn man, wie Bülow bei den Säurehydraziden zuerst nachgewiesen hat, Oxalsäuremonohydrazid-[2,4-dichlor-phenylhydrazon]-säure-{o-toluid} mit Diacetbernsteinsäure zusammenlegt. Dann bildet sich als Reaktionsprodukt der Körper:



Behandelt man ihn in alkoholischer Lösung mit Chlor, so bleibt die Stickstoffentwicklung aus. Der Phenylhydrazonrest* wird als Aryldiazoniumsalz abgespalten.

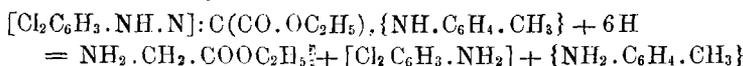
Wenn sich nach dem Chlorierungsverfahren der Acetessigester also heute ohne alle Schwierigkeiten bis zum Oxalsäurederivat aufbauen läßt, so sollte sich auch die letzte Phase, seine Umwandlung bis zum Ameisensäure-Abkömmling, verwirklichen lassen.

Das gelang uns nach Überwindung mancherlei experimenteller Schwierigkeiten, da ja im reichgegliederten Molekül die »Hydrazidin-gruppe« selber naturgemäß gegen mancherlei Reagenzien unbeständig sein muß. Hält man aber die im Versuchs-Teil beschriebenen Bedingungen genau ein, so gelingt die Verseifung der anhängenden Carbäthoxylgruppe in sehr zufriedenstellender Ausbeute, und als erst das gelungen war, ließ sich mit Leichtigkeit die Carboxylgruppe selber entfernen.

Das Endresultat dieser Operationen ist das aromatisch substituierte Hydrazidin der Ameisensäure, $[\text{Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3.\text{NH.N}]:\text{CH.}\{\text{NH.C}_6\text{H}_4.\text{CH}_3\}$, eine Substanz, die nach kurzer Zeit sich zu röten beginnt und in einen unerquicklichen, zusammengebackenen Körper übergeht.

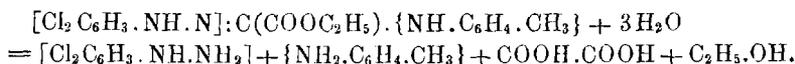
Die einzigen, die unseres Wissens die monoarylsubstituierte Hydratingruppe $\text{C} \begin{array}{l} \leftarrow \text{N.NH.R} \\ \text{NH}_2 \end{array}$ aufzuspalten und ihre aus den Synthesen erschlossene Formulierung durch analytische Gruppenbefunde fester zu begründen vermochten, waren Bowack und Lapworth. Sie erhielten durch Einwirkung von Ätzalkali aus dem Oxalsäureester-[phenyl-hydrazon]-säure-{amid}, $[\text{C}_6\text{H}_5.\text{NH.N}]:\text{C}(\text{COOC}_2\text{H}_5).\{\text{NH}_2\}$, die freie Säure, Kohlendioxyd, ein wenig Ammoniak und etwas »brennbares Gas«. Daneben ganz geringe Mengen eines kristallinischen Produktes, das nicht näher untersucht wurde.

Durch Anwendung der schönen Reduktionsmethode in essigsaurer Lösung mittels aktiven Zinkstaubes ist es uns gelungen, den Toluidinrest als *o*-Toluidin abzuspalten und die 2.4-Dichlor-phenylhydrazongruppe so zu zerlegen, daß neben jener Base sich in gleichen Mengen 2.4-Dichlor-anilin isolieren läßt. Die Zerlegung muß also im Sinne der Gleichung:



erfolgt sein. Die Amino-essigsäure, welche dabei entstehen muß, haben wir, als ein in diesem Falle weniger wichtiges Nebenprodukt, nicht isoliert. Außerdem aber gelang es uns durch Behandlung des Oxalsäure-monoester-[2.4-dichlor-phenylhydrazon]-säure-*o*-toluids} mit heißer Salzsäure, das Hydrazidin in relativ glatter Reaktion auch in 2.4-Dichlor-phenylhydrazin und in *o*-Toluidin zu spalten. Dadurch ist der Bau der neuen Hydrazidine in allen seinen Teilen auch gruppenanalytisch festgelegt worden; denn in diesem letzten Falle haben wir nun endlich auch das allerletzte Spaltstück, die von allen Nebengruppen befreite Oxalsäure, nachzuweisen vermocht.

Die Hydrolyse der angewandten Muttersubstanz verläuft also nach dem Schema:



Über die Kombination des 2.4-Dichlor-phenylhydrazins und eine neue, von Bülow aufgefundenene Spaltungsreaktion der Aldehydo- und Ketohydrzone soll später — nach Abschluß der in Gang befindlichen Versuche — berichtet werden.

(Versuchs-Teil) Arbeits-Ergebnisse:

I. Die Carbäthoxylgruppe des Oxalsäuremonoester- [(2.4-dichlor-phenylhydrazon)-säure-*o*-toluids].

Umwandlung in das »Carbonsäure-amid«: Man suspendiert 3 g des gelben »Esters« in 100 ccm absoluten Alkohols, sättigt dann die Flüssigkeit mit Ammoniak und läßt das ganze — gut verschlossen — unter häufigem Umschütteln zwei Tage stehen. Während dessen hat sich alles gelöst und die Lösung eine hellbraune Färbung angenommen. Nun verdünnt man sie mit soviel Wasser, bis ein Mehr Trübung hervorrufen würde. Nach kurzer Zeit scheidet sich das Amid als ein dichter Brei fast farbloser Nadelchen ab. Ausbeute: 80 % der Theorie. Wird das Rohprodukt mehrere Male aus Spiritus umkrystallisiert, so wird es völlig farblos und schmilzt bei 152°.

Oxalsäuremonoamid-[2.4-dichlor-phenylhydrazon]-säure-*o*-toluid}: $[\text{Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{.NH.N}]: \text{C}(\text{CO.NH}_2).\text{(NH.C}_6\text{H}_4\text{.CH}_3)$, löst sich ohne Zersetzung in kalter, konzentrierter Schwefelsäure; denn wenn man die nur äußerst schwach gelblich gefärbte Lösung auf Eis gießt, so scheidet sich das Hydrazidin-carbonsäureamid als farbloser Körper ab, der, umkrystallisiert, wieder den angegebenen Schmelzpunkt zeigt. Zusatz von Kaliumbichromat färbt sie rein rötlichbraun. Von heißer, konzentrierter Salzsäure wird es nur schwierig aufgenommen. Sehr gut löst es sich in kaltem Aceton, Benzol und Chloroform, noch besser in Essigester und in siedendem Eisessig, relativ schlecht in abgekühltem Äther und am wenigsten in Ligroin, so daß man es — in geeigneten Fällen — zum Ausfällen des Amids aus konzentrierteren Lösungen organischer Lösungsmittel benutzen kann. Fügt man zu einer eisessigsauren Lösung des »Hydrazidin-carbonsäureamids« einige Tropfen konzentrierter Salpetersäure, so wird sie intensiv gelbbraun, und überschichtet man die konzentrierte, schwefelsaure Lösung, in der sich allergeringste Mengen salpetriger Säure befinden, mit einer einprozentigen alkoholischen des Amids, dann entsteht sofort an der Berührungsfläche eine bräunliche »Scheibenreaktion«, die sich langsam in den oberen Teil fortpflanzt.

Wird unter guter Außenkühlung langsam Chlor in eine absolut-alkoholische Suspension des neuen Körpers eingeleitet, so färbt sich die Flüssigkeit unter geringer Gasentwicklung tief dunkelbraun, um sich weiterhin wieder aufzubellen. Gießt man sie nun in eine alkoholische Lösung von α -Naphthylamin, so bildet sich sofort ein violettes Amino-azonaphthalin-Chlorhydrat mit allen bekannten Eigenschaften dieser Körperklasse. Das abgespaltene Diazoniumsalz läßt sich aus der alkoholischen Lösung durch Ätherzusatz ausfällen. Das Carbonsäureamid, über seinen Schmelzpunkt erhitzt, entwickelt zunächst Gas und gibt dann ein ruhig fließendes, intensiv gelbes Öl, das sich als solches leicht in wenig Alkohol löst. Aus dieser Lösung scheiden sich indessen schöne, derbe, goldgelbe Nadeln ab, deren Untersuchung noch aussteht.

Noch ein zweiter Weg führt zum Oxalsäuremonoamid-[2.4-dichlor-phenylhydrazon]-säure-*o*-toluid: Man verschmilzt Oxalsäuremonoamid-[2.4-dichlor-phenylhydrazon]-säure-chlorid mit $2\frac{1}{2}$ Mol. *o*-Toluidin bis zur beginnenden Gasentwicklung. Dann geht die Reaktion ohne weitere Wärmezufuhr von selber zu Ende. Zur Entfernung der überschüssigen Base wäscht man die Schmelze zunächst mit warmer verdünnter Salzsäure und krystallisiert sie dann einige Male aus gewöhnlichem Alkohol um.

Der auf diese Weise rein erhaltene Körper schmolz ebenfalls bei 152° und stimmt auch sonst, in Form, Farbe und allen seinen Eigenschaften, mit dem auf anderem Wege erhaltenen α -[2.4-Dichlorphenylhydrazon]- α -{toluid}-glyoxylsäureamid überein.

0.1432 g Sbst.: 0.2804 g CO₂, 0.0508 g H₂O. — 0.1240 g Sbst.: 19.1 ccm N (19°, 744 mm). — 0.1918 g Sbst.: 0.1614 g AgCl.

C₁₅H₁₄ON₄Cl₂. Ber. C 53.40, H 4.18, N 16.63, Cl 21.04.
Gef. » 53.40, » 3.97, » 16.88, » 20.82.

2. Oxalsäuremonohydrazid-[2.4-dichlor-phenylhydrazon]-säure-{*o*-toluid}: [Cl₂C₆H₃.NH.N]: C(CO.NH.NH₂). {*o*.NH.C₆H₄.CH₃} oder α -[2.4-Dichlor-phenylhydrazon]- α -{*o*-toluid}-glyoxylsäurehydrazid.

Gießt man zu einer orangegelben Lösung von 10 g Hydrazidin-carbonsäureester in 100 ccm absolutem Alkohol 5 g Hydrazinhydrat und kocht die Mischung am Rückflußkühler 1 Stde., so geht ihre Farbe langsam in ein dunkles Braunrot über. Fügt man dann nach dem Erkalten nur so viel Wasser hinzu, daß bei weiterem Verdünnen Trübung auftreten würde und läßt das Ganze ruhig stehen, so scheidet sich »über Nacht« das Hydrazid in wohl ausgebildeten, farblosen (?) Prismen ab. Man erhält 80–85% der Theorie an diesem ersten, schon fast reinen Rohprodukt. Man reinigt es für die Analyse durch dreimaliges Umkrystallisieren aus je 20 ccm siedenden, absoluten Alkohols. Schmp. 145°.

Seiner basischen Natur entsprechend, löst es sich merklich in verdünnter Salzsäure. Auffallend ist es aber, daß seine konzentrierte schwefelsaure Lösung wieder stark gelb gefärbt ist, und daß sich, wenn man sie auf genügende Mengen von Eis gießt, ein farbloser amorpher Körper ausscheidet, der, nach dem Umkrystallisieren aus Spiritus, den Schmelzpunkt unveränderten Hydrazids zeigt.

Es ist leicht löslich in kaltem Aceton und Chloroform, etwas schwerer in Benzol, Alkohol und Eisessig, sehr schlecht dagegen in Ligroin, so daß man es dadurch aus chloroformiger Solution schön krystallinisch abscheiden kann.

0.1288 g Sbst.: 0.2428 g CO₂, 0.0472 g H₂O. — 0.0932 g Sbst.: 17 ccm N (17°, 724 mm). — 0.3025 g Sbst.: 0.2446 g AgCl.

C₁₅H₁₅ON₅Cl₂. Ber. C 51.13, H 4.29, N 19.90, Cl 20.15.
Gef. » 51.40, » 4.10, » 20.14, » 20.00.

Verkuppelung des Oxalsäuremonohydrazid-[2.4-dichlorphenylhydrazon]-säure-{*o*-toluids} mit Aldehyden, Ketonen usw.

α -[2.4-Dichlor-phenylhydrazon]- α -{*o*-toluid}-glyoxylsäure-(aceton-hydrazon): $[2.4\text{-Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{.NH.N}]:\text{C}(\text{CO.NH.N}:\text{C}(\text{CH}_3)_2).\{\text{NH.C}_6\text{H}_4.\text{CH}_3\}$ oder: Oxalsäure-[2.4-dichlor-phenylhydrazon]-{*o*-toluid}-säure-(mono-aceton-hydrazon).

Man erwärmt 2.5 g des Hydrazids mit 5 g Aceton am Rückflußkühler auf dem Wasserbade. Zunächst löst es sich darin mit brauner Farbe; nach wenigen Minuten aber erstarrt das Ganze plötzlich zu einem Krystallbrei. Das scharf abgenutzte Präparat wird zweimal aus je 200 ccm Alkohol umkrystallisiert. Es bildet feine weiße Nadelchen, die bei 202° schmelzen und sich bei höherem Erhitzen total zersetzen. Ausbeute 90 % der Theorie.

Die geschmacklose Verbindung ist leicht löslich in Benzol, Chloroform und siedendem Eisessig und auch in Essigester, aus dem es sich beim Erkalten wieder in sternförmig gruppierten Nadelchen abscheidet, ziemlich schwer in kaltem Aceton und in Alkohol, ganz schlecht in Ligroin, so daß man diese Flüssigkeit benutzen kann, um das Acetonhydrazon aus geeigneten Lösungen krystallinisch auszufällen. Ganz besonders leicht wird es von warmem Pyridin aufgenommen und aus ihm durch Zusatz relativ geringer Mengen von Wasser abgeschieden. Konzentrierte Schwefelsäure löst den ungefärbten Körper mit schwach gelber Farbe. Eiszusatz schlägt ihn unverändert nieder.

Zusatz von Wasserstoffsperoxyd, Salpetersäure oder Kaliumbichromat färben die Lösung rein gelbbraun. Verdünnung bewirkt dann keine Abscheidung mehr. Silbernitrat wird beim Kochen mit dem Kondensationsprodukt reduziert, ebenso Fehlingsche Lösung.

0.1202 g Sbst.: 0.2428 g CO₂, 0.0565 g H₂O. — 0.1156 g Sbst.: 18.8 ccm N (22°, 738 mm). — 0.2696 g Sbst.: 0.1967 g AgCl.

C₁₃H₁₉ON₅Cl₂. Ber. C 55.09, H 4.88, N 17.86, Cl 18.09.

Gef. » 55.09, » 5.26, » 17.90, » 18.05.

Sehr charakteristisch für das vorliegende Hydrazidincarbonsäure-[hydrazon-aceton] ist sein Verhalten gegen Halogen: Leitet man in seine gut gekühlte alkoholische Suspension Chlorgas ein, so bewirken schon die ersten Blasen Färbung, die langsam — unter ganz beträchtlicher Wärmeentwicklung — bis zum intensiven Hellbraun fortschreitet. Dabei entwickeln sich nicht unbeträchtliche Mengen von Stickstoff. Während dieser Zeit tritt die Bildung von Diazoniumsalz stark zurück, und erst, wenn die durch Gasentwicklung gekennzeichnete primäre Zersetzung ihr Ende erreicht hat,

satz von Natriumacetat — d. h. in alkoholisch-essigsaurer Lösung mit ihm verkuppelt wurde. Die Kombination fällt sofort als orangegelbes Pulver aus, das aus Alkohol umkrystallisiert, sich in glänzenden, gelbroten Nadeln ausscheidet.

0.1466 g Sbst.: 0.3218 g CO₂, 0.0554 g H₂O. — 0.1448 g Sbst.: 21.3 ccm N (17°, 723 mm). — 0.2860 g Sbst.: 0.1850 g AgCl.

C₂₂H₁₉ON₅Cl₂. Ber. C 59.98, H 4.35, N 15.91, Cl 16.11.

Gef. » 59.87, » 4.23, » 16.20, » 16.00.

Oxalsäure-monohydrazid-(*o*-chlor-benzaldehydrazon)-[2.4-dichlor-phenylhydrazon]-säure-{*o*-toluid} bildet sich nach kurzem Kochen molekularer Mengen der Komponenten in alkoholischer Lösung: dicker Brei schwerlöslicher, farbloser Nadelchen, die, zweimal aus Eisessig umkrystallisiert, bei 198° schmelzen. Das Präparat löst sich besonders leicht in Pyridin, leicht in Chloroform und Benzol, gut in Aceton und siedendem Eisessig, weit weniger in Alkohol, schwer in Äther und Ligroin. Deswegen kann man es z. B. aus seiner konzentriert-pyridinigen Solution durch Verdünnen mit gewöhnlichem Spiritus leicht in schön krystallinischer Form ausfällen. Auch konzentrierte Schwefelsäure nimmt den Körper mit schwach gelber Farbe auf. Eiszusatz scheidet ihn unverändert daraus ab. Die Aufspaltung des Hydrazinabkömmlings mittels Chlors in absolut-alkoholischer Lösung zeitigte keine neuen Ergebnisse, dagegen ist sein Verhalten in ätherischer Suspension gegen Chlor für die spätere quantitative Untersuchung von Bedeutung. Sowie das Gas die Flüssigkeit zu durchperlen beginnt, beginnt sie — indem gleichzeitig Substanz gelöst wird — sich brauner zu färben. Währenddessen setzt sich ein in Äther unlösliches gelbbraunes Öl ab, wobei Salzsäuredämpfe entweichen. Bei diesem Punkte scheint die Reaktion stehen zu bleiben. Die Bildung von Diazoniumsalz hat in vorliegendem Falle so gut wie nicht stattgefunden. Die Erscheinung an sich ist also neu und bedarf der inneren Erforschung.

0.1366 g Sbst.: 0.2772 g CO₂, 0.0510 g H₂O. — 0.1317 g Sbst.: 17.8 ccm N (20°, 738 mm). — 0.2640 g Sbst.: 0.2392 g AgCl.

C₂₂H₁₈ON₅Cl₃. Ber. C 55.63, H 3.82, N 14.76, Cl 22.42.

Gef. » 55.34, » 4.17, » 15.00, » 22.41.

Oxalsäure-monohydrazid-(salicylaldehydrazon)-
[2.4-dichlor-phenylhydrazon]-säure-{*o*-toluid}:

[2.4-Cl₂C₆H₃.NH.N]:C.{NH.C₆H₄.*o*-CH₃}

CO.(NH.N:CH.C₆H₄.*o*-OH)

Die Kondensation äquimolekularer Mengen der Komponenten in alkoholischer Lösung verläuft hier nicht so leicht wie bei den vor-

hergehenden Präparaten. Man muß das Gemisch immerhin schon $\frac{1}{2}$ Stde. am Rückflußkühler kochen, wobei es tief orange-gelb wird. Das abgeschiedene und öfter aus siedendem Weingeist umkrystallisierte Kombinationsprodukt wird in gelben, glänzenden Nadelchen erhalten, die bei 186° schmelzen.

Das Hydrazinderivat löst sich ungemein leicht in Pyridin, leicht in Chloroform, Benzol und Essigester, gut in Aceton und Benzol, etwas schwerer in kaltem Alkohol und in Eisessig, sehr schwer in Äther und Ligroin, so daß es dadurch aus seinen benzol- und chloroformigen Lösungen krystallinisch ausgeschieden werden kann. Seine konzentriert-schwefelsaure Lösung ist gelb, verdünnt man sie — selbst nach längerem Stehenlassen im Fisschrank — so fällt es unverändert wieder aus.

Leitet man Chlor in seine ligroinige Suspension ein, so wird es nicht angegriffen.

0.1394 g Sbst.: 0.2950 g CO_2 , 0.0538 g H_2O . — 0.1581 g Sbst.: 22 ccm N (20° , 738 mm). — 0.2871 g Sbst.: 0.1824 g AgCl.

$\text{C}_{22}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{N}_5\text{Cl}_2$. Ber. C 57.88, H 4.19, N 15.36, Cl 15.55.
Gef. » 57.71, » 4.32, » 15.47, » 15.70.

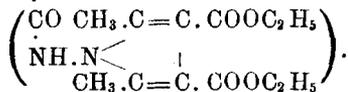
Oxalsäure-mono-hydrazid-(*m*-mononitro-benzaldehydrazon)-[2.4-dichlor-phenylhydrazon]-säure-{*o*-toluid}, entstanden aus 2.5 g des Hydrazidin-carbonsäurehydrazids und 1 g *m*-Nitro-benzaldehyd in 100 ccm Alkohol. Reinigt man das Kondensationsprodukt durch Umkrystallisieren aus siedendem Eisessig, so erhält man glänzende, schwach goldgelbe Nadelchen, die bei 229° schmelzen.

Die Substanz löst sich besonders leicht in Pyridin, leicht in Chloroform, schwieriger in Aceton und Benzol, sehr schwer in Alkohol und kaltem Eisessig und kaum in Ligroin.

0.1180 g Sbst.: 0.2353 g CO_2 , 0.0414 g H_2O . — 0.1116 g Sbst.: 17.6 ccm N (21° , 737 mm). — 0.2874 g Sbst.: 0.1696 g AgCl.

$\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{O}_3\text{N}_6\text{Cl}_2$. Ber. C 54.40, H 3.74, N 17.33, Cl 14.62.
Gef. » 54.38, » 3.92, » 17.42, » 14.60.

Oxalsäure-(*N*-amino-2.5-dimethyl-pyrrol-3.4-dicarbon-säure-ester-amid)-[2.4-dichlor-phenylhydrazon]-säure-{*o*-toluid},
[2.4 $\text{Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{.NH.N}$]:C. {NH.C₆H₄-*o*-CH₃}



Dieses kompliziert gebaute Hydrazidin-carbonsäure-Derivat entsteht, wenn man 1.4 g Diacetbernsteinsäureester und 5 g des »Hydrazids« und 50 ccm Alkohol löst und die Flüssigkeit 2 Stunden am

Rückflußkühler kocht. Dabei scheiden sich nach einiger Zeit schon in der Siedehitze glitzernde Krystalle aus, die sich beim Erkalten der ungefärbten Lösung rasch vermehren. Schon nach einmaligem Umkrystallisieren aus 60 ccm Weingeist erhält man weiße, geschmacklose Nadeln, die bei 225° schmelzen. Ausbeute an analysenreiner Substanz 1.2 g.

Sie wird von kalter, konzentrierter Schwefelsäure mit ganz schwacher Gelbfärbung aufgenommen. Gießt man diese Lösung auf Eis, so fällt ein amorpher, farbloser Körper aus, der, in Benzol gelöst und mit Ligroin krystallinisch ausgefällt, das unveränderte, bei 225° schmelzende Präparat darstellt. Heiße Salpetersäure greift das »N-Amino-acidyl-pyrrol« nur schwierig an. Es ist außerordentlich leicht löslich in Pyridin, leicht in kaltem Benzol und Chloroform und in siedendem Essigester, recht gut in kochendem Aceton und Eisessig, schwerer in kaltem Eisessig, in Alkohol, sehr schlecht in Äther und kaum in Ligroin.

Beim Einleiten von Chlor in die alkoholische Suspension löst sich auch in diesem besonderen Falle die Verbindung durch die Einwirkung des Halogens unter Braunfärbung und Gasentwicklung schnell auf, indessen gelingt es nicht leicht, abgespaltenes Diazoniumsalz zu fassen.

0.1384 g Sbst.: 0.2880 g CO₂, 0.0560 g H₂O. — 0.1508 g Sbst.: 0.3128 g CO₂, 0.0720 g H₂O. — 0.1471 g Sbst.: 17.4 ccm N (17°, 733 mm). — 0.1360 g Sbst.: 15 ccm N (16°, 739 mm). — 0.2706 g Sbst.: 0.1354 g AgCl.

C₂₇H₂₉O₅N₅Cl₂. Ber. C 56.43, H 5.09, N 12.20, Cl 12.35.
Gef. » 56.75, 56.58, » 4.58, 5.34, » 13.22, 12.52, » 12.37.

Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf den [2.4-Dichlorphenyl]-{o-tolyl}-formhydrazidin-carbonsäureester.

Man erhitzt 10 g Oxalsäuremonoester-[2.4-dichlor-phenylhydrazon]-säure-{o-toluid} mit 30 ccm Essigsäureanhydrid 15 Minuten am Rückflußkühler zum Kochen. Dabei nimmt die Lösung rasch eine gelbbraune Färbung an. Dann dampft man die Flüssigkeit auf dem Wasserbade zur Trockne ein. Der dunkle Rückstand ist hart und spröde. Man löst ihn in 70 ccm siedendem Alkohol auf. Beim Erkalten scheiden sich fast farblose, rhombische Platten aus, die durch vorsichtiges, wiederholtes Verdünnen mit Wasser vermehrt werden können. Rohausbeute: 6 g = 54% der Theorie. Zur völligen Reinigung für die Analyse muß man das Präparat 6–7 Mal aus wenig Alkohol umkrystallisieren. Dann schmilzt es scharf bei 115°.

Es ist in heller, konzentrierter Schwefelsäure fast ohne Farbe und unzerstört löslich. Die Acetylgruppe haftet also, wie im Acetanilid, relativ fest an einem der beiden Stickstoffatome; denn wenn man die Lösung auf Eis gießt, so scheidet sich ein farbloser, amorpher Körper aus, der nach ein-

maligem Umkrystallisieren aus Spiritus bei 115° schmilzt. Versetzt man sie mit Wasserstoffsuperoxyd, noch besser mit einem Tropfen Salpetersäure, so wird sie ganz intensiv und rein gelbbraun.

Die fast geschmacklose Verbindung löst sich äußerst leicht in kaltem Pyridin, leicht in Chloroform, Benzol, Essigester, Aceton, gut in Eisessig, Alkohol und Äther, schlechter aber immerhin in Ligroin.

Das Acetylat scheint eine besonders gut geeignete Substanz für die Aufspaltung mittels Chlors zu sein; denn leitet man das Halogen, welches etwas Salzsäuregas enthält, in die von außen mit Eis gekühlte, absolut-alkoholische Suspension, so erhält man eine stark kuppelnde Diazoniumsalzlösung, die nur schwach — im Gegensatz zu allen übrigen Beobachtungen — gefärbt ist. So kommt es, daß man unsehwer krystallisierende Kupplungsprodukte, die weiterer Untersuchung harren, bekommen kann.

0.1174 g. Sbst.: 0.2392 g CO₂, 0.0464 g H₂O. — 0.1178 g Sbst.: 12.2 ccm N (17°, 724 mm). — 0.1194 g Sbst.: 11.4 ccm N (18°, 724 mm). — 0.0902 g Sbst.: 0.0638 g AgCl.

C₁₉H₁₉O₃N₃Cl₂. Ber. C 55.87, H 4.69, N 10.30, Cl 17.3.
Gef. » 55.57, » 4.43, » 11.42, 10.50, » 17.5.

Abbau des Oxalsäure-monoester-[2.4-dichlor-phenylhydrazon]-säure-{*o*-toluids} zum Hydrazidin der Ameisensäure.

Nach vielen orientierenden Vorversuchen sind wir zur Herstellung des Oxalsäure-[2.4-dichlor-phenylhydrazon]-säure-{*o*-toluids, [Cl₂C₆H₃.NH.N]:C(COOH).{NH.C₆H₄-*o*-CH₃}, bei folgendem Verfahren zur Gewinnung des leicht zersetzlichen Körpers stehen geblieben, das uns fast immer 80% d. Th. an Rohausbeute geliefert hat. Man benetzt 10 g des Esters mit einigen Tropfen Alkohol, gibt 50 ccm einer 20-proz. Kalilauge hinzu und erwärmt unter kräftigem Schütteln das Gemisch 5 Minuten auf 95°. Nach dieser Zeit ballen sich die gelben Nadeln des Esters plötzlich zusammen und fallen als braunes, klares Öl auf den Boden des Kochgefäßes. Dann kühlt man das Ganze sofort ab, trennt die farblose Flüssigkeit von jenem Produkt, welches das Kaliumsalz der freien Säure ist, und löst es nachher in 100 ccm destilliertem warmen Wasser auf. Man erhält so eine tiefbraune, klare Lösung, aus der in der Kälte durch Salzsäurezusatz die freie α -[2.4-Dichlor-phenylhydrazon]- α -{*o*-toluid}-glyoxylsäure als voluminöser, citronengelber Niederschlag ausfällt.

Man saugt ihn scharf von der ungefärbten Mutterlauge ab und wäscht ihn mit viel kaltem Wasser. Dann wird das amorphe Produkt auf Ton gestrichen und im evakuierten Exsiccator zwei Tage über Schwefelsäure getrocknet.

Da es sich beim Umkrystallisieren aus siedenden Lösungsmitteln stets ganz oder weniger zersetzt, so muß man sich zur Reinigung der Säure des folgenden Verfahrens bedienen. Man löst das völlig trockne Rohprodukt unter beständigem Schütteln in der gerade nötigen Menge kalten Benzols. Nach der Filtration der braunen Lösung gibt man ganz langsam nur soviel Ligroin hinzu, bis auf weitere Verdünnung eine leichte Trübung auftreten würde. Dann läßt man das Gemisch 10 Minuten stehen und wiederholt das Experiment noch 2—3 Mal. Inzwischen scheidet sich die reine Säure in immer reichlicheren Mengen ab. Man muß Sorge tragen, sie rechtzeitig abzufiltrieren, da späterhin auch Verunreinigungen mit ausfallen. Im allgemeinen ist die Operation nach einer halben Stunde als beendet anzusehen; denn bis dahin erhält man analysenreine Präparate.

Beim Trocknen im Exsiccator neben festem Paraffin tut man am besten, mehrere Male zu evakuieren und das Gefäß nach einigen Stunden wieder zu öffnen und auszublaseu.

Ob sich das reine Oxalmonosäure-[2.4-dichlor-phenylhydrazon]-säure-*{o-toluid}* in kalter, konzentrierter Schwefelsäure ganz ohne Zersetzung löst, können wir nicht mit Sicherheit angeben; denn wenn man sie auf Eis gießt, so scheidet sich wohl eine schmierige Masse aus, die wir aber nicht zur Krystallisation bringen konnten. Das reine Präparat ist in den meisten gebräuchlichen organischen Solvenzien sehr leicht oder gut löslich, schwierig nur in Ligroin. Diese Lösungen sind goldgelb gefärbt, reagieren schwach und zersetzen sich beim Stehen an der Luft, wobei sie mißfarbig dunkel werden. Auch die chemisch-reine Analysenform wird nach wochenlangem Liegen im gut verschlossenen Präparatenglas dunkelbraun, indem sie gleichzeitig zusammensintert. Diese Zersetzung ist keine rein oberflächliche, sondern durchzieht die ganze Masse des Belegpräparates. Entscheidende Reaktionen können also nur mit frisch bereiteter Substanz angestellt werden.

Titrimetrische Bestimmung der freien Säure: 0.0966 g Sbst., gelöst in 15 ccm absoluten, kalten Alkohols, verbrauchen 37 ccm einer $\frac{1}{100}$ -Kalilauge (F = 88878). Indicator: Phenol-phthalein. 0.033803 g Sbst. verbrauchen theoretisch 10 ccm, folglich entsprechen jenen 37 ccm $0.033805 \times 3.7 = 0.0968$ g oder 100 % Monosäure.

0.1454 g Sbst.: 0.2810 g CO₂, 0.0529 g H₂O. — 0.1440 g Sbst.: 0.2800 g CO₂, 0.0547 g H₂O. — 0.1176 g Sbst.: 13.5 ccm N (17°, 730 mm). — 0.1927 g Sbst.: 0.1652 g AgCl.

C₁₅H₁₃O₂N₃Cl₂. Ber. C 53.25, H 3.87, N 12.44, Cl 20.98.
Gef. » 52.70, 53.00, » 3.71, 4.25, » 12.78, » 21.21.

Ameisen-[2.4-dichlor-phenylhydrazon]-säure-*{o-toluid}*,
[2.4-Cl₂C₆H₃.NH.N]:CH.*{NH.C₆H₄-o-CH₃}*.

Die Darstellung dieses Ameisensäure-hydrazidins ist das Ende des systematischen Acetessigester-Abbaues. Man gewinnt es,

wenn man je 5 g des Schmelzpunkt-reinen Oxalmonosäure-hydrazidins (Schmp. 98°) im trocknen, evakuierten Kölbchen solange in kochendem Wasser steckt, bis die ganze Masse der Substanz unter Kohlendioxyd-Entwicklung vollständig geschmolzen ist. Die Zerlegung ist in 1—2 Minuten beendet. Dann nimmt man die braune Schmelze sofort in 10 ccm Alkohol auf und läßt sie, vor Licht und Luft geschützt, erkalten. Nach längerer Zeit haben sich feine, schmutzigweiße Nadelchen abgeschieden. Zur Mutterlauge gibt man wenig ausgekochtes Wasser, wodurch die Ausbeute erhöht wird.

Um ein analysenreines Präparat zu bekommen, muß man die erste KrySTALLISATION 6—7 Mal aus einem Minimum von siedendem Alkohol umkrystallisieren. Zusatz von Tierkohle nutzt in diesem Falle nichts, da sie die Braunfärbungen der ersten Lösungen nicht beseitigt.

Der reine Formhydrazidin-Abkömmling bildet ungefärbte Nadelchen, welche bei 91° schmelzen.

Er löst sich farblos in konzentrierter Schwefelsäure, wobei er, wie es scheint, zersetzt wird; denn es ist uns nicht gelungen, ihn wieder herauszuholen. Er wird außerordentlich leicht von Pyridin, Chloroform, Benzol, sehr leicht von Essigester, Aceton, leicht von Äther, Eisessig und Alkohol aufgenommen, am wenigsten gut von eiskaltem Ligroin. Seine Zerlegung mit Chlor soll später untersucht werden.

0.1408 g Sbst.: 0.2868 g CO₂, 0.0557 g H₂O. — 0.1190 g Sbst.: 0.2341 g CO₂, 0.0452 g H₂O. — 0.1115 g Sbst.: 15.0 ccm N (17°, 721 mm). — 0.1558 g Sbst.: 0.1528 g AgCl.

C₁₁H₁₃N₃Cl₂. Ber. C 57.13, H 4.45, N 14.30, Cl 24.13.
Gef. » 55.53, 57.06, » 4.42, 4.52, » 14.79, » 24.24.

Aufspaltung der substituierten Hydrazidine.

Einwirkung von siedendem Wasser auf das Oxalsäuremonoester-[2,4-dichlor-phenylhydrazon]-säure-{o-toluid}.

5 g des Esters haben wir im Rundkölbchen mit 200 ccm Wasser 160 Stunden unter Rückfluß gekocht. Allmählich verfärbt sich dabei die Substanz ein wenig und wird schließlich oberflächlich braun. Das Filtrat reagiert ganz schwach sauer. Den in 30 ccm Alkohol gelösten festen Rückstand kocht man 15 Minuten mit etwas Tierkohle. Aus der so gereinigten gelben Lösung scheiden sich im Laufe eines Tages 4.7 g goldigglänzende Nadeln ab, die sich als unzersetzer Ester erwiesen, da der Schmelzpunkt genau bei 130° lag.

Die Verbindung zeigt also unter den obwaltenden Umständen eine ganz bemerkenswerte Beständigkeit gegen die Einwirkung siedenden Wassers.

Reduktion des Oxalsäure-monoester-[2.4-dichlor-phenylhydrazon]-säure-{*o*-toluids}.

A: mit Zinnchlorür: In ein Gemisch von 40 g Zinnchlorür, 20 ccm konzentrierte Salzsäure und 60 ccm Alkohol leiteten wir Chlorwasserstoffgas ein, bis sie gesättigt und alles Zinnchlorür in Lösung gegangen war. Dann wurde sie mit einer Solution von 3 g Ester in 20 ccm Sprit gemischt. Da die gelbe Farbe des angewandten Hydrazidins auch nach stundenlangem Stehenlassen sich nicht veränderte, die Substanz also auf diese Weise nicht aufreduziert worden war, wurde das Ganze noch eine halbe Stunde auf dem Wasserbade zum Sieden erhitzt. Auch das hatte keine Wirkung, und dementsprechend konnte der allergrößte Teil des angewandten Ausgangsmaterials unverändert zurückgewonnen werden.

B: mit Zinkstaub in Eisessig: Man schlämmt 10 g Ester in 100 ccm Eisessig auf und setzt unter Erwärmen so lange Zinkstaub in kleinen Mengen hinzu, bis die zwischendurch gelbbraun gewordene Lösung gänzlich entfärbt ist. Dieser Vorgang nimmt ungefähr 1 Stde. in Anspruch. Nach dem Erkalten nutschet man die Reaktionsflüssigkeit vom unverbrauchten Zink und ausgeschiedenen Acetat ab, fügt, um die größte Menge der freien Säure abzusättigen, Natronlauge hinzu und schüttelt dann das Filtrat wiederholt mit Äther aus. Um ihn zu trocknen und gleichzeitig die mitgenommene Essigsäure zu entfernen, schüttelt man genügend trocknes Kaliumcarbonat hinzu und verdampft dann später das abfiltrierte Lösungsmittel vollkommen. Es hinterbleiben 5—6 g eines öligen Produktes, das bei längerem Stehenlassen im Eisschrank teilweise krystallinisch wurde. Da ein Reagenrohr-Versuch zeigte, daß sich beides mit Wasserdämpfen verflüchtigen läßt, so wurde der ganze Rest auf diese Weise behandelt. Während das eine von beiden als farbloses Öl überging, zeichnete sich das zweite der Reduktionsprodukte dadurch aus, daß ein Teil desselben schon in der Mitte des Kühlrohres fest wurde und derbe, farblose Nadelchen bildete. Zum Schluß wurden auch sie zusammengeschmolzen und in eine Vorlage übergetrieben. Aus dem Gemisch der dem wäßrigen Destillat entzogenen reinen Basen entfernten wir, da eine chemische Trennung nicht gelingen wollte, auf rein mechanischem Wege durch scharfes Abnutschen bei niedrigster Temperatur den öligen Anteil.

Die auf dem Filter zurückbleibenden farblosen Nadeln wurden in wenig Alkohol gelöst und die Substanz durch tropfenweisen Zusatz von Wasser ausgefällt. So gelingt es, ein reines Präparat zu gewinnen, das den konstanten Schmp. 62.5—63° zeigt. Es hat alle Eigenschaften eines aromatischen Amins: es bildet ein salzsaures Salz, läßt sich diazotieren usw., kurz: es stimmt in allen seinen Eigenschaften mit denen des bekannten 2.4-Dichlor-anilins überein, dessen Schmelzpunkt nach den Literaturangaben bei 63° liegt.

0.1647 g Sbst.: 0.2692 g CO₂, 0.0480 g H₂O. — 0.1505 g Sbst.: 12.3 ccm N (21°, 732 mm). — 0.2704 g Sbst.: 0.4766 g AgCl.

C₆H₅NCl₂. Ber. C 44.45, H 3.11, N 8.65, Cl 43.78.

Gef. » 44.58, » 3.26, » 8.96, » 43.60.

Das vom 2.4-Dichlor-anilin abgenutzte Öl wurde nochmals mit Wasserdampf übergetrieben. Reagensrohr-Versuche erwiesen, daß es gleichfalls ein aromatisches Amin ist, denn es löst sich leicht in verdünnter Salzsäure, läßt sich diazotieren und dann mit 2-Naphthol-3.6-disulfosäure R zu einem ponceauroten, wasserlöslichen Azofarbstoff zusammenlegen.

Selbstverständlich ist das ölige Amin mit in ihm gelösten 2.4-Dichlor-anilin verunreinigt, von dem es auf den gewöhnlichen Wegen — da uns naturgemäß nur sehr geringe Mengen zur Verfügung standen — nicht zu reinigen war. Um dennoch seine Natur zweifelsfrei bestimmen zu können, wurde es in salzsaurer Lösung scharf diazotiert (Bülow, Chem. Technologie der Azofarbstoffe, Band II, S. 26 ff.) und mit der aus dem Nitrit-Verbrauch berechneten Menge β -Naphthol in Gegenwart von Natriumacetat und Alkohol — d. h. in essigsaurer Lösung (1) — gekuppelt. Als bald bildet sich ein schwerlöslicher, dicker, gelbroter Niederschlag, der abgenutzt zuerst mit schwacher Salzsäure, dann mit dünner Natronlauge und endlich mit reichlichen Mengen Wasser gewaschen wird. Dann muß man ihn häufiger aus viel reinem Alkohol und nachher so oft aus Eisessig umkrystallisieren, bis er den scharfen Schmp. 129—130° besitzt. Das so gereinigte Präparat bildet tiefrote Blätter mit grünem Reflex. Es stimmt in allen seinen Eigenschaften mit dem von Wimmer und R. Fischer¹⁾ gewonnenen [*o*-Toluidin-azo]-2-naphthol überein und lieferte endlich, nach ein dutzendmaliger Reinigung die von der Theorie geforderten Verbrennungsergebnisse. Das ist deutlich ersichtlich aus den folgenden Ergebnissen der Elementaranalysen:

I. 0.1259 g Sbst.: 0.3187 g CO₂, 0.0494 g H₂O. — II. 0.1428 g Sbst.: 0.3665 g CO₂, 0.0606 g H₂O. — III. 0.1903 g Sbst.: 0.5240 g CO₂, 0.0895 g H₂O. — IV. 0.1545 g Sbst.: 0.4206 g CO₂, 0.0703 g H₂O. — V. 0.1354 g Sbst.: 0.3852 g CO₂, 0.0624 g H₂O. — 0.1634 g Sbst.: 15.5 ccm N (20°, 730 mm).

C₁₇H₁₄ON₂.

Ber. C 77.83,

H 5.38.

Gef. » 69.04, 70.00, 74.05, 74.24, 77.59, » 4.39, 4.75, 5.19, 5.09, 5.15.

Ber. N 10.60. Gef. N 10.41.

rsetzung des Oxalsäure-monoster-[2.4-dichlor-phenyl]-Zhydrazon]-säure-*{o-toluids}* durch verdünnte Salzsäure.

Wenn man 5 g des Esters 2 Stdn. mit 70 ccm einer 14.4-proz. Salzsäure am Rückflußkühler kocht, so geht dabei langsam fast alles in Lösung, die sich allmählich orange färbt. Aus dem heißen Filtrat

¹⁾ Wimmer und R. Fischer, B. 20, 1580 [1887].

scheiden sich nach langsamem Erkaltenlassen fast farblose Nadelchen ab, die man abnutzt und mit konzentrierter, eiskalter Salzsäure wäscht. Läßt man sie längere Zeit an der Luft liegen, so verfärben sie sich hellbraunrot. Nach Monaten sind sie, auch im best verschlossenen Präparatenglas, vollkommen verschmiert. Die reine Substanz ist in Wasser sehr leicht löslich und charakterisiert sich auch dadurch noch als das Chlorhydrat einer starken Base, daß sich letztere durch Soda als farbloser, sehr voluminöser und leichter Körper in Freiheit setzen läßt. Man krystallisiert sie für die Analyse aus verdünntem Alkohol oder aus viel destilliertem Wasser um. Dann erhält man sie in lockeren, feinen und farblosen Nadelchen, deren Schmelzpunkt bei 90° liegt.

Die Substanz reduziert in der Wärme mit Leichtigkeit und unter Stickstoffentwicklung Fehlingsche und ammoniakalische Silberlösung und gibt mit Aldehyden, Ketonen, 1.2-, 1.3-, 1.4-Diketonen und Keto-carbonsäuren prächtig krystallisierende Kondensationsprodukte. Sie charakterisieren sich in völlig neuer Reaktion durch ihr Verhalten gegen Chlor, und sollen deshalb später in einer besonderen Arbeit beschrieben werden.

Alles zusammengenommen, kennzeichnet das erhaltene krystallinische Salzsäure-Spaltungsprodukt als 2.4-Dichlor-phenylhydrazin.

0.0932 g Sbst.: 0.1334 g CO₂, 0.0315 g H₂O. — 0.1388 g Sbst.: 0.2060 g CO₂, 0.0440 g H₂O. — 0.0838 g Sbst.: 12 ccm N (19°, 731 mm). — 0.1664 g Sbst.: 0.2704 g AgCl.

C₆H₆N₂Cl₂. Ber. C 40.68, H 3.42, N 15.83, Cl 40.07.
Gef. » 39.03, 40.48, » 3.42, 3.54, » 15.84, » 40.20.

Wenn nach vorstehendem Verfahren aus der Reaktionsflüssigkeit des mit Salzsäure aufgespaltenen Oxalsäure-monoester-[2.4-dichlor-phenylhydrazon]-säure-{*o*-toluids} nur das 2.4-Dichlor-phenylhydrazin zur Abscheidung gebracht wurde, so mußten sich die sonstigen Spaltkörper im sauren Filtrate vorfinden.

Ein Teil wurde mit Soda neutralisiert, dann mit Essigsäure versetzt und Calciumchlorid hinzuge tropft. Nach einiger Zeit scheidet sich eine geringe Menge Calciumoxalat aus.

Den Rest des Filtrats dampft man auf dem Wasserbade langsam bis fast zur Trockne ein. Dann scheiden sich beim Erkalten derbe, blättrige Krystalle aus, die sich nach zweckentsprechender Untersuchung als salzsaures *o*-Toluidin erwiesen. Wir trieben die aus ihm durch Soda in Freiheit gesetzte Base wiederholt mit Wasserdämpfen, mit denen sie flüchtiger ist als beigemischte Produkte, über

und kuppelten endlich ihre Diazoverbindung in essigsaurer-alkoholischer Lösung mit 2-Naphthol. Man erhält — auf diesem Wege un schwer — die bei 130° schmelzende Fischer-Wimmersche Kombination: [*o*-Toluidin-azo]-2-naphthol, [*o*-CH₃.C₆H₄.N:N]-C₁₀H₇.OH.

4. H. Thoms: Über Gleit-Dialyse. Zweite Mitteilung.

[Aus dem Pharmazeutischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 23. Oktober 1917.)

Im Heft 13 des Jahrgangs 50 [1917] dieser Berichte habe ich auf S. 1235 über eine Vorrichtung zur Beschleunigung der Dialyse Mitteilungen gemacht und diese durch die Abbildung der hierfür angewandten Apparatur erläutert. Es konnte gezeigt werden, daß beim Hinübergleiten der zu dialysierenden Flüssigkeit über die Membran des in Bewegung gesetzten Dialysators eine erhebliche Beschleunigung der Dialyse erzielt wurde.

Die beschriebene Vorrichtung hat sich gut bewährt. Der Verwendung dieses Gleit-Dialysators sind aber Schranken gesetzt, denn da bei den Umdrehungen die Flüssigkeiten auf die Membran auffallen, so wird dadurch ein Druck auf die Membran ausgeübt. Die zur Verwendung gelangenden Flüssigkeitsmengen dürfen daher nicht allzugroß sein, um ein Zerreißen der Membran zu verhindern.

Durch eine Änderung der Apparatur kann diesem Übelstande abgeholfen werden. Ordnet man die Dialysierscheibe nicht in der Richtung der Antriebswelle, sondern derartig an, daß diese in senkrechter Lage zur Scheibe sich befindet, so ruhen die Flüssigkeiten auf den Gefäßwänden der Umhüllungsgefäße, und bei der Umdrehung der Welle bewegt sich die Dialysierscheibe durch die in Ruhe befindlichen oder nur schwach bewegten Flüssigkeiten und hat daher nicht den Druck der Flüssigkeiten auszuhalten.

Man kann somit erheblich größere Gefäße und Flüssigkeitsmengen verwenden, ohne ein Zerreißen der Membran befürchten zu müssen.

Noch ein anderer Vorteil ergibt sich, wenn bei den Dialysiergefäßen die Membran senkrecht gestellt wird. Bei schlammabsetzenden Flüssigkeiten kann sich nicht der Schlamm auf der Membran niederschlagen und dadurch die Wirksamkeit derselben verringern, sondern er bleibt an der Gefäßwandung haften.

In kleinerer Ausführung kennzeichnet das Bild 1 die neue Anordnung.