

Damit ist also ein neuer Weg zur Darstellung von Hydrazinen gegeben, der kurz die folgenden Phasen durchläuft: Arylamin \rightarrow Aryldiazoniumsalz \rightarrow (Arylamin-azo)-1.3-ketocarbonsäureester \rightarrow Oxalmonoester-[arylhydrazon]-säure-{chlorid} \rightarrow Oxalmonoester-[arylhydrazon]-säure-{arylid} \rightarrow Arylhydrazin.

Wir fanden weiterhin unschwer, daß unser Hydrazin mit der kurz vorher von Pearce und Chattaway¹⁾ aus 2.4-Dichlor-anilin dargestellten Base völlig übereinstimmt, die sie zur Charakterisierung nur beiläufig mit Benz- und Zimtaldehyd kondensiert hatten.

Auf meine Veranlassung stellte Hr. Huß die neuen 2.4-Dichlor-phenylhydrazone des Chlor- und des *m*-Nitro-benzaldehyds, des Salicylaldehyds und des Vanillins dar, welche insgesamt die Eigenschaft zeigen, sich in konzentrierter Schwefelsäure mit verstärkter Farbe zu lösen. Das deutet auf eine Konstitutionsänderung im Sinne der Bülow'schen Theorie²⁾ vom Bau chemischer Verbindungen hin.

Es lagern sich monomolekulare Solvensane, in diesem Falle Sulfuricane, in neuen chemischen Bindungen an den gelösten Körper an.

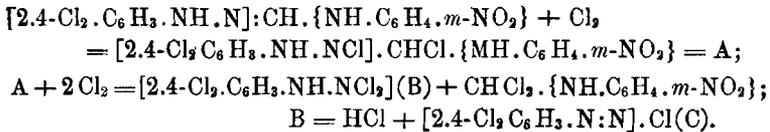
Die Verkuppelung ist indessen eine lockere, da in diesen und ähnlichen Fällen sich der gelöste Körper durch Eiszusatz meist unverändert, und dann farbschwächer, wieder abscheidet. Die monomolekularen Aquane des polymolekularen flüssigen Wassers haben also eine größere Verwandtschaft zu den Sulfuricanen, als diese zum gelösten Körper.

Behandelt man eine Suspension der in Alkohol meist schwerlöslichen Aldehydrazone mit Bombenchlor, so tritt regelmäßig sofort Lösung des Ausgangsmaterials ein. Erst späterhin vollzieht sich die Aufspaltung unter Bildung von 2.4-Dichlor-phenyldiazoniumchlorid, während der Aldehydrest: ($:\text{CH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{R}$), in drei von vier Fällen, als neue krystallinische Verbindung ausfällt. Die Untersuchung dieser zweiten Gruppe von Spaltprodukten behalte ich mir vor.

Die ganze Reaktion verläuft also im Sinne der ausgewählten Gleichung:

¹⁾ Pearce und Chattaway, Soc. 107, 32—34.

²⁾ Tübinger Chem. Gesellschaft, Sitzung vom 9. Juli 1915. Carl Bülow: Über eine neue monistische Theorie von der Welt chemischer Verbindungen auf Grund der Sechswertigkeit des Sauerstoffes. »Chemiker-Zeitung« 1915, Nr. 129, S. 820.

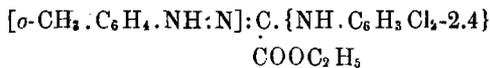


Um aus der Mischung der Reaktionsendprodukte das Diazoniumsalz (C) »quantitativ« herauszunehmen, filtriert man das ev. ausgeschiedene Aldehyd-Chlorderivat ab und läßt das salzsaure, alkoholische Filtrat ohne weiteres in eine kalte alkoholische Lösung von 2-Naphthol einlaufen. Die Kuppelung vollzieht sich, bemerkenswerterweise ohne irgend welche Bildung von Nebenprodukten, so daß man unter den geeigneten Umständen sofort zu dem fast reinen (2.4-Dichlor-anilin-azo)-2-naphthol gelangt. Es schmilzt bei 187—189°.

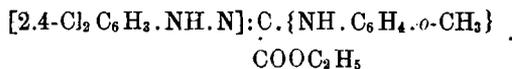
Wendet man dieselbe Methode der Chlorspaltung auf das Hydrazidin der Formel $[\text{Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{.NH.N}]:\text{C.}\{\text{NH.R}\}$ an, in welcher COOC_2H_5 NH.R ein beliebiger Amidrest ist, und verfährt nach der Einwirkung von Chlor in analoger Weise, so kommt man zu genau dem gleichen Azokörper.

Damit ist überzeugend bewiesen, daß auch in den substituierten Hydrazidinen der nämliche doppelt gebundene Hydrazonrest enthalten ist, der als Diazoniumrest abgespalten wird, und daß die neue Reaktion von Bedeutung sein kann, wo es sich um die Lösung von Isomeriefragen handelt.

Soviel geht aus dem vorliegenden Material also schon jetzt mit Sicherheit hervor: Legt man das Diazoniumsalz des *o*-Toluidins mit Acetessigester zusammen, spaltet die Acetgruppe als Acetylchlorid ab und kondensiert das entstandene Oxalsäure-monoester-[tolylhydrazon]-säure-{chlorid} mit 2.4-Dichlor-anilin, so muß dem neuen Hydrazidin die Formel:



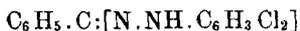
zukunft. Und wenn auch sonst die Ähnlichkeiten noch so groß sein mögen: dieses Hydrazidin muß sich durch die neue Chlorspaltung scharf unterscheiden lassen von dem stellungsisomeren, von Bülow und Huß dargestellten:



Die weitere aussichtsreiche experimentelle Behandlung solcher und ähnlicher Tautomerie- und Isomerie-Fragen (z. B. in der Osazon-

und Formazylreihe) sollen später ausführlich behandelt werden. Auch auf die Benzamidine wird sich die Chlorspaltung übertragen lassen.

Verkuppelt man, einen Schritt in der Untersuchung weitergehend, das *symm.* Diphenyl-1.2-diketon (Benzil) mit zwei Molekülen 2.4-Dichlorphenyl-hydrazin, so gelangt man nach übereinstimmenden Analysen meiner Mitarbeiter Rich. Huß und Engler, zu einem »Osazon« (*o*-Dihydrason), dessen Konstitutionsformel bis jetzt ohne weiteres — in Einklang mit seinen Verbrennungszahlen — geschrieben werden würde:

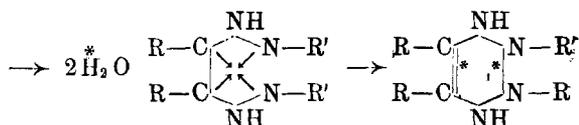
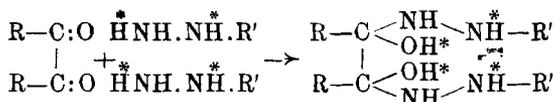


Wenn nun aber das Benzil-bis-[2.4-dichlorphenyl-hydrason], seinem inneren Bau nach, tatsächlich der nebenstehenden Formel entspräche, dann sollte es sich mit Leichtigkeit durch Chlor unter Bildung von zwei Molekülen 2.4-Dichlorphenyl-hydrasoniumchlorid aufspalten lassen. Im Gegensatz zu dieser Forderung entsteht indessen nicht die Spur des letzteren; denn die gesamte Menge der angewandten Substanz wird unverändert zurückgewonnen. Zum »Osotetrazin« ist es auch nicht geworden, da es dann viel lebhafter gefärbt sein müßte, und so bleibt nichts anderes übrig, als ihm die durch Bindungsverschiebung bedingte heterocyclische Formel eines Tetrahydro-1.2.3.4-tetrazins zuzuteilen:



welche die gegen Chlor unbeständige, »aliphatische« Hydrasonbindung :C:[N.NH.] nicht mehr besitzt.

Seine Bildung ist durch die typischen Formulierungen:

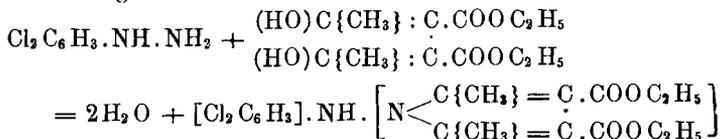


zu kennzeichnen, die sich aus einer primären Addition der Komponenten und einer sekundären Abspaltung von Wasser zusammensetzt.

Ein völlig analoges Verhalten gegen Chlorgas zeigt das durch Verkuppeln von 2.4-Dichlorphenyl-hydrazin und Benzoyl-

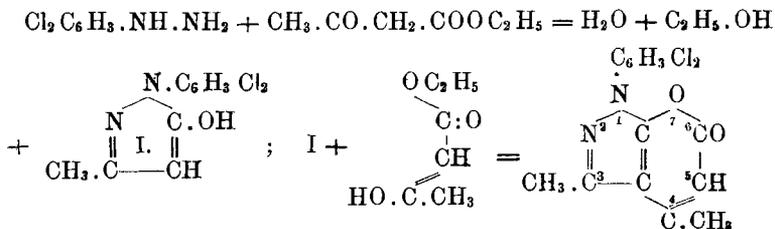
Chlor gibt zwar mit ihm ein in harten gelbroten Blättern kristallisierendes Chlorierungsprodukt; indessen wird auch hier nicht die Spur eines Diazoniumsalzes gebildet. Der einmal entstandene heterocyclische Ring wird also nicht rückläufig aufgespalten, nur an sich verändert.

Und dasselbe ist der Fall mit dem aus 2.4-Dichlorphenyl-hydrazin und einem 1.4-Diketon: dem Diacetbernsteinsäure-ester, der Gleichung:



gemäß gewonnenen: 1-[N-2.4-Dichlorphenyl-amino]-2.5-dimethyl-{pyrrol-dicarbonsäureester}. Er gehört der zuerst von Knorr und Bülow¹⁾ dargestellten Gruppe der »carbazi-diphenylaminoiden Verbindungen« unseres chemischen Systems an, in welcher ein Imidrest mit einem Ringbenzolkohlenstoff und einem heterocyclischen Stickstoff verbunden ist.

Legt man endlich das Hydrazin mit einem Molekül eines 1.3-Ketocarbonsäureesters: Acetessigester zusammen, so sollte man erwarten, daß sich »1-[2.4-Dichlor-phenyl]-3-methyl-{5-pyrazolon} bildet. Das ist aber nicht der Fall, denn dies vereinigt sich im Entstehungsmoment sofort mit einem weiteren Molekül des Esters, um 3.4-Dimethyl-1-{2.4-dichlor-phenyl}-[1.2-pyrazo-6.7-pyron]²⁾ zu bilden, den Formelgleichungen:



entsprechend.

Auch aus diesem Hydrazin-Kondensationsprodukt läßt sich in rückläufiger Reaktion kein Diazoniumsalz abspalten.

Aus alledem folgt: Das ist nur möglich, wenn Chlor auf wahre Hydrazone: $[\text{R} \cdot \text{NH} \cdot \text{N}] : \text{CH}^* \cdot \{\text{R}'\}$ oder deren Derivate einwirkt.

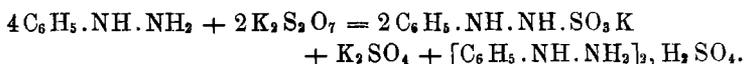
¹⁾ Knorr und Bülow, B. 17, 2057 [1884].

²⁾ Bülow und Bozenhardt, B. 42, 4788 [1909].

Dem neuen Spaltungsvorgang kommt also eine diagnostische Bedeutung zu.

Der Prozeß verläuft glatt und leicht und führt, wie ersichtlich, vom Hydrazin rückwärts zu derjenigen Diazoverbindung, aus welcher es — nach bekannten Methoden — hergestellt worden ist. Dadurch ist der ganze Kreislauf ein geschlossener.

Schon Emil Fischer¹⁾ selber hat, in seiner großen, klassischen Arbeit über das Phenylhydrazin, die Rückverwandlung seiner Base in »Diazosalz« durchzuführen vermocht, indem er 2 Mol. derselben mit 1 Mol. Kaliumpyrosulfat auf 80° erhitzte. Dabei erstarrt die breiige Masse in kurzem vollständig und enthält, neben schwefelsaurem Kalium und Hydrazin, das »phenylhydrazin-sulfonsaure Kalium«:



Dieses Salz läßt sich mit Leichtigkeit durch Oxydation in das gelbe »diazosulfonsaure Kalium« verwandeln. Weiter war die rückläufige Reaktion indessen nicht durchzuführen, da es ihm nicht gelang, »aus letzterem die gewöhnlichen Salze oder Derivate des Diazobenzols zu erhalten«²⁾.

Er erreichte indessen das gewünschte Endziel, indem er direkt, in wäßriger Suspension, schwefelsaures Phenylhydrazin mittels Quecksilberoxyds oxydierte. In diesem Falle konnte das Vorhandensein von schwefelsaurem Diazobenzol »durch die beim Erwärmen eintretende Stickstoff-Entwicklung und Phenolbildung außer Zweifel gestellt werden«.

Die Versuche und ihre Ergebnisse unter Mitarbeit von R. Huß.

Darstellung des 2,4-Dichlorphenyl-hydrazins.

Vor 12 Jahren haben Nölting und Koppe³⁾ das 2,5-Dichlorphenyl-hydrazin aus 2,5-Dichlor-anilin in größerem Maßstabe gewonnen. Wir arbeiteten nach ähnlichem Verfahren, um auf bequemerem Wege zu dem von uns durch Spaltung des Oxalmonoester-[2,4-dichlorphenyl-hydrazon]-säure-*o*-toluids}, [2,4-Cl₂C₆H₃.NH.N]:C(COOC₂H₅){NH.C₆H₄.*o*-CH₃}, gewonnenen 2,4-Dichlorphenylhydrazin zu gelangen.

¹⁾ Emil Fischer, A. 190, 98 [1878].

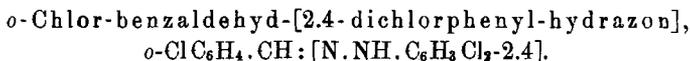
²⁾ Daraus ergibt sich, daß den Arylhydrazin-sulfonsauren Salzen eine neue, besondere Strukturformel zuerteilt werden muß, über die am anderen Orte abgehandelt werden wird.

Bülow.

³⁾ Nölting und Koppe, B. 38, 3510 [1905].

Man löst 20 g 2,4-Dichlor-anilin (Kahlbaum) in 200 ccm heißer, »verdünnter« Salzsäure und gießt die warme Lösung in 320 ccm turbinierte, konzentrierte Salzsäure, wobei sich ein ganz fein krystallinisches Chlorhydrat der Base ausscheidet. Zur glatten Diazotierung ist in diesem Falle der besonders große Überschuß von Säure deswegen angebracht, weil sich sonst leicht die störende, braune Aminoazoverbindung, $[2,4\text{-Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{.N:N}]\text{.C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2\text{.NH}_2$, bildet. Man kühlt das Ganze, ohne ängstlich auf die Temperatur zu achten, gut ab und diazotiert vorsichtig mit 50 ccm einer 20-prozentigen Natriumnitrit-Lösung, die man durch ein zur feinen Spitze ausgezogenes Glasrohr auf den Boden des Gefäßes laufen läßt. So erhält man eine wasserklare Diazoniumlösung, die schnell mit einer kalt gehaltenen Lösung von 64 g Zinnchlorür in 80 ccm konzentrierter Salzsäure eingegossen wird. Es scheidet sich sofort ein dicker Brei des 2,4-Dichlorphenyl-hydrazin-Zinn-doppelsalzes aus, das erst nach mehrstündigem Stehenlassen abgenutscht, gepreßt und mit gesättigter Kochsalzlösungen, um vor allen Dingen überschüssige Säure zu entfernen, gewaschen wird. Den Preßkuchen behandelt man mit einer genügenden Menge von verdünnter Natronlauge, kühlt wiederum sehr gut ab und extrahiert die in Freiheit gesetzte Base mittels Äthers. Sie ist in ihm leicht löslich. Die ätherische Lösung wird mit geglühter Pottasche 24 Stunden getrocknet. Dann verjagt man den Äther. Der Rückstand, 75—80 % der Theorie, ist hellgelb. Er wird zur Reinigung mehrere Male, unter Zusatz von etwas Tierkohle, aus heißem Wasser oder verdünntem Alkohol umkrystallisiert.

Das so erhaltene, bei 90° in farblosen Nadelchen schmelzende Präparat, stimmt in allen seinen Eigenschaften mit dem von Bülow und Huß durch Aufspaltung des Oxalsäure-monoester-[2,4-dichlorphenylhydrazon]-säure-{o-toluids} überein.



Zu 1.95 g reinem, frisch destilliertem o-Chlor-benzaldehyd gießt man die warme Lösung von 2.5 g 2,4-Dichlorphenyl-hydrazin und kocht das Gemisch am Rückflußkühler. Dabei scheidet sich schnell und nach kurzer Zeit das Kupplungsprodukt aus. Es bildet, zweimal aus siedendem Alkohol umkrystallisiert, hellgelbe, verfilzte Nadelchen, die bei 168—169° schmelzen. Ausbeute 80—90 % der Theorie.

Von konzentrierter, kalter Schwefelsäure wird die äußerlich ganz farbschwache Substanz mit intensiv gelber Farbe aufgenommen.

Sie verstärkt sich beim Erwärmen auf dem Wasserbade, verschwindet indessen ganz bei längerem oder schneller bei höherem Erhitzen. Dabei wird das Hydrazon gespalten, während es unverändert ausfällt, wenn man seine kalte Lösung bald wieder auf Eis gießt. Oxydationsmittel erzeugen keine Bülowsche Reaktion,

verändern aber die gelöste Substanz; denn sie scheidet sich beim Verdünnen nicht mehr ab.

Benzol, Chloroform, Essigester lösen das Hydrazon leicht, Ligroin-zusatz fällt es aus. Nicht so gut wird es von Aceton aufgenommen und noch viel weniger von kaltem Alkohol und Eisessig. Die Lösungen sind so gut wie farblos.

Höchst bemerkenswert ist sein Verhalten gegen Halogen. Leitet man langsam Chlor in eine abgekühlte, absolut-alkoholische Suspension des *o*-Chlor-benzaldehyd-[2.4-dichlorphenyl-hydrazons], Schmp. 168—169°, so beginnt sie sich sofort gelb zu färben. Gleichzeitig löst sich die sonst in Weingeist schwer lösliche Substanz auf. Als diese Umwandlung noch nicht ganz zu Ende gegangen war, d. h. als sich noch geringe Mengen des Hydrazons auf dem Boden des Reagensglases befanden, wurde der Prozeß unterbrochen. Eine herausgenommene klare Probe der Flüssigkeit kuppelte stark in essigsaurer, alkoholischer Lösung mit 2-Naphthol, in salzsaurer mit 1-Naphthylamin. Der Hydrazonrest ist also als Diazoniumsalz durch die oxydierende Wirkung des Chlors abgespalten. Die Diazoreaktion verstärkt sich nicht wesentlich, wenn man noch weiter Chlor einleitet. Ein krystallinischer Körper schied sich dabei vorerst nicht aus.

Versetzt man die klare, gelbe Reaktionsflüssigkeit mit nur wenig Wasser, so scheidet sich sofort ein gelbes Öl ab, das nach kurzer Zeit krystallinisch erstarrt. Es wurde von der Mutterlauge getrennt und aus 80-prozentigem Alkohol umkrystallisiert. Dabei kommt es in weißen Krystallkugeln heraus, die bei 82—86° schmelzen. Diese Substanz ist noch nicht erforscht worden.

0.1304 g Sbst.: 0.2490 g CO₂, 0.0364 g H₂O. — 0.1015 g Sbst.: 8.5 ccm N (16°, 735 mm). — 0.2580 g Sbst.: 0.3716 g AgCl.

C₁₃H₉N₂Cl₂. Ber. C 52.09, H 3.03, N 9.35, Cl 35.53.
Gef. » 52.08, » 3.12, » 9.22, » 35.63.

m-Nitro-benzaldehyd-[2.4-dichlorphenyl-hydrazon],
m-NO₂. C₆H₄. CH : [N.NH.C₆H₃Cl₂].

Bringt man molekulare Mengen der farblosen, heißen, alkoholischen Lösungen von »Hydrazin« und *m*-Nitro-benzaldehyd zusammen, so wird das Gemisch sofort gelb, und nach kurzer Zeit scheidet sich das Kupplungsprodukt als dichter Brei feiner, goldiger Nadelchen aus. Aus 2.5 g »Hydrazin« und 2.2 g *m*-Nitro-benzaldehyd erhält man 4 g Ausbeute. Man krystallisiert das Hydrazon am besten aus 10 ccm Benzol um, dem man nach dem Erkalten genügend Ligroin zusetzt. Das reine Präparat schmilzt bei 207°.

Es wird von kalter, konzentrierter Schwefelsäure, sie orangegelbfärbend, aufgenommen und daraus durch Eiszusatz wieder ausgeschieden. Erwärmt man aber die Lösung, so verschwindet die Farbe, und wenn man verdünnt, so beobachtet man nur eine schwache Opaleszenz, aber keine Fällung. Gegen verdünnte Säuren und Laugen ist das Hydrazon — auch in der Siedehitze — sehr beständig. Es löst sich sehr leicht in Pyridin, sehr gut hellgelb in Benzol und Chloroform, schwer in Eisessig und Alkohol, ein wenig besser in Aceton. Diese Lösungen sind weit weniger farbstark, als die konzentriert-schwefelsaure.

Interessant ist das Verhalten dieses Hydrazons gegen Halogen. Man suspendiert *m*-Nitro-benzaldehyd-[2,4-dichlorphenyl-hydrazon] in kaltem, absolutem Alkohol, in dem es ja schwer löslich ist. Leitet man dann langsam trocknes Chlor aus der Bombe unter guter Kühlung ein, so reagiert es sofort; denn die Flüssigkeit färbt sich gelb, während die Substanz gleichzeitig in Lösung geht. Wenn fast alles umgesetzt ist, beginnt in diesem Reaktionsabschnitt ziemlich schnell ein dichter Brei kugelig-filzig gruppiertes, schwach hellgelber Nadelchen auszufallen, der die Flüssigkeit erfüllt. Man kühlt das Ganze auf etwa 10° herunter und nutschts ihn scharf ab. Der Filterrückstand wird mit eiskaltem, 90-prozentigem Alkohol gewaschen. Dieses schöne Rohprodukt schmilzt bei 145—146°, ist also an sich schon ziemlich rein und harrt der kommenden Untersuchung. Es wurde noch einmal aus siedendem Alkohol, in welchem es schwer löslich ist, umkrystallisiert. Dies Spaltungsprodukt scheidet sich beim Erkalten so gut wie vollständig in glänzenden, schwach grünlich-gelben, lockeren Nadeln aus, deren Schmelzpunkt bei 146—147° liegt. Durch ihn, durch die äußere Farbe und durch seine reine, gelbgrüne, konzentriert, schwefelsaure Lösung unterscheidet sich das neue Abbaustück scharf vom Ausgangsmaterial und verspricht, seiner Zugänglichkeit wegen, weitere interessante Einblicke in den Verlauf der neuen Bülow'schen Zerlegungsreaktion.

Die schwach gefärbte, alkoholische Mutterlauge scheidet nach einigem Stehen in der Kälte nur noch ganz geringe Mengen der obigen Verbindung aus. Im Filtrat ist das gesamte, aus dem Hydrazonrest gebildete Diazoniumsalz gelöst. Es wurde gekuppelt mit 2-Naphthol in Alkohol, dem genügende Mengen Natriumacetat zugesetzt worden waren, um die freie, durch die Spaltungsreaktion gebildete Salzsäure abzusättigen. Nebenbei mag bemerkt werden, daß sich 2-Naphthol auch in salzsaurer, alkoholischer Lösung, wenn auch langsam, mit Diazonium vereinigt, wobei eine besonders reine Kombination entsteht. Die jeweils vorteil-

haftesten Kupplungsbedingungen sind eine Funktion der Beständigkeit der angewandten Diazoniumsalze. Der gewonnene, gereinigte Azokörper schmilzt bei 188—189° und löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit ganz besonders schöner, tiefblauroter Farbe.

0.1266 g Sbst.: 0.2336 g CO₂, 0.0364 g H₂O. — 0.1272 g Sbst.: 15.6 ccm N (16°, 730 mm). — 0.3118 g Sbst.: 0.2900 g AgCl.

C₁₃H₉O₂N₃Cl₂. Ber. C 50.32, H 2.92, N 13.56, Cl 22.88.
Gef. » 50.32, » 3.27, » 13.72, » 23.01.

Salicylaldehyd-[2.4-dichlorphenyl-hydrazon],
o-OH.C₆H₄.CH:[N.NH.C₆H₃Cl₂].

Kondensiert man 2.5 g »Hydrazin« mit 1.8 g Salicylaldehyd in 50 ccm Alkohol, dann bekommt man 85 % der Theorie des neuen Körpers. Wenn man ihn aus siedendem Alkohol zweimal umkristallisiert, so erhält man glitzernde, farblose, verfilzte Nadelchen, die bei 148° schmelzen.

Besonders leicht löst sich das Hydrazon in Pyridin, dann aber auch in Benzol, Chloroform und Essigester, gut auch in siedendem Aceton, in Eisessig und Alkohol, schlecht in Ligroin, so daß man dies zur Ausfällung geeigneter Lösungen benutzen kann. Kalte, konzentrierte Schwefelsäure nimmt den weißen Körper grünlichgelb auf. Zusatz von Wasserstoffsperoxyd erzeugt tiefbraune Färbung. Beim Verdünnen mit Wasser nunmehr reine, milchige Trübung wie dort.

Interessant ist auch hier die Einwirkung von Chlor: 0.5 g der Kombination werden mit 10 ccm absolutem, kaltem Alkohol übergossen. Sie löst sich darin nur zu einem geringen Teil. Dann leitet man ganz langsam unter Eiskühlung von außen Chlor ein. Dabei färbt sich die Flüssigkeit sofort schwach gelb. Nach 4—5 Minuten, während sich erst ein Teil des Hydrazons umgesetzt hat, beginnt schon die Abscheidung des — wie es scheint amorphen — Spaltkörpers, welcher die Krystalle des noch nicht angegriffenen Hydrazons umhüllt. Deshalb wurden 10 ccm Alkohol hinzugegeben, um das Ganze flüssiger zu machen. Nach weiteren 10 Minuten kann man die Operation wohl als beendet ansehen. Es wird stark gekühlt und der Brei abgenutscht.

Gießt man das Filtrat mit 8 ccm einer 10-prozentigen 2-Naphthol-Lösung zusammen, so färbt sich das Gemisch sofort rein orange. Anstatt sich die Kupplung langsamer, aber sauber und ohne Nebenerscheinungen in dieser schwach salzsauren Lösung vollziehen zu lassen, fügte ich 3 ccm gewöhnlicher Natriumacetatlösung hinzu. Dadurch trat eine Nebenerscheinung ein: Die Flüssigkeit wurde

schmutziger unter gleichzeitiger Beschleunigung der Bildung des Azofarbstoffes. Um ihn wieder völlig in Lösung zu bringen, bedurfte es des Zusatzes weiterer 50 ccm Alkohols und längeren Kochens am Rückflußkühler. Von dabei ausgeschiedenem Kochsalz mußte abfiltriert werden. Nach 24-stündigem Stehenlassen wurde die Verbindung abgenutscht, mit Alkohol und Wasser gewaschen und aus Eisessig umkrystallisiert. Dabei erhält man sie in rotorangefarbenen, unsauberen Kryställchen, die erst nach mehrmaligem Umkrystallisieren bei 188° schmelzen. Die Ausbeute ist in diesem Falle eine schlechte. Die dem abgespaltenen Diazoniumsalz zugrunde liegende Base ist also wiederum 2,4-Dichlor-anilin, aus welchem das 2,4-Dichlorphenyl-hydrazin des »Hydrazons« gewonnen worden war.

Das zweite Spaltprodukt — der auf der Nutsche verbliebene Teil — bedurfte zu seiner Lösung 50 ccm kochenden Alkohols. Unter der Annahme, so einen Reinigungsprozeß durchführen zu können, wurde in die siedende Lösung Chlor eingeleitet. Das bewirkte aber das Gegenteil; das primäre Spaltprodukt wurde zerstört; denn nach einigen Stunden Stehenlassens schieden sich wenig einladende, dunkle, amorphe Flocken aus.

0.1508 g Sbst.: 0.3061 g CO₂, 0.0520 g H₂O. — 0.1637 g Sbst.: 14.8 ccm N (17°, 733 mm). — 0.2602 g Sbst.: 0.2640 g AgCl.

C₁₃H₁₀ON₂Cl₂. Ber. C 55.52, H 3.58, N 9.97, Cl 25.24.
Gef. » 55.36, » 3.85, » 10.11, » 25.10.

Vanillin-[2,4-dichlorphenyl-hydrazon],
(*p*-OH)(*m*-OCH₃)C₆H₃.CH:[N.NH.C₆H₃Cl₂].

Aus 5 g 2,4-Dichlorphenyl-hydrazin und 4.3 g Vanillin in 60 ccm Alkohol bilden sich, beim halbstündigen Erhitzen der rasch gelb werdenden Lösung, 4.5 g des reinen, mehrfach aus Alkohol umkrystallisierten »Hydrazons«. Es schmilzt bei 135° und riecht dem Vanillin ähnlich, indessen schwächer und ist nur äußerst schwach gelblich gefärbt. Auch dieses Hydrazon wird von kalter konzentrierter Schwefelsäure ohne Zersetzung grüngelb aufgenommen. Eis-zusatz fällt es wieder unverändert und weiß aus! Es löst sich äußerst leicht und ohne charakteristische Farbgebung in Pyridin, sehr gut in Chloroform, Benzol und Essigester, recht gut in Äther und Aceton, viel schlechter in kaltem Eisessig und kaltem Alkohol, leicht in siedendem Eisessig und eigentlich wirklich schlecht nur in Ligroin, so daß dies unter Umständen zum Ausfällen dienen kann. Alle diese Lösungen sind ungefärbt; es haben also die zweiwertigen Solvensane die polymolekulare feste Substanz im Sinne der Bülow'schen Theorie aufgespalten, ohne den inneren wesentlichen Bau des Hydrazons zu verändern. Im Gegensatz dazu steht die Wirkung der Schwefelsäure.

Spaltet man Vanillin-[2.4-dichlorphenyl-hydrazon] mittels Chlors auf, so ist das äußere Bild ein anderes: 0.5 g des »Hydrazons« wurden in 10 ccm absoluten Äther suspendiert und unter Wasserkühlung langsam Bomben-Cl eingeleitet. Nach 8 Minuten war die erste Phase der Reaktion vollendet und eine klare, tief gelbbraune Lösung entstanden. Jede eintretende Blase wurde unter wesentlicher Temperaturerhöhung sofort verschluckt, indem sich um sie herum eine braune Zone bildete. Lokale Überchlorierung wird durch andauerndes Schütteln vermieden. In diesem Stadium der Reaktion ließ sich Diazoniumsalz in nur ganz geringen Mengen nachweisen. Deswegen mußte aufs neue Chlor eingeleitet werden, wodurch die Farbe weiter vertieft wird. Nach 5 Minuten beginnt die Abscheidung geringer, unwesentlicher Mengen eines schmutzigen, amorphen Zersetzungsprodukts. Da es sich kaum noch vermehrt, hört man nach abermals 5 Minuten mit dem Einleiten des Gases auf. Im Gegensatz zu vorher gibt die Reaktionsflüssigkeit jetzt starke Diazoreaktion. Auch nach längerem Stehenlassen in Eis bleibt die Lösung klar. Das tiefgefärbte Vanillin-Abbauprodukt ist in diesem besonderen Falle also leicht löslich, so daß es für die Kombination des gleichfalls gelöst gebliebenen Diazoniumchlorids mit β -Naphthol keine die Reinheit des Azokörpers behindernde Substanz ist, falls eine Änderung der physikalisch-chemischen Bedingungen ausgeschlossen wird. Deswegen legt man die filtrierte salzsaure Reaktionsflüssigkeit mit 8 ccm einer 10-proz. 2-Naphthol-Lösung zusammen und läßt das mit weiteren 10 ccm absolutem Alkohol verdünnte klare, gelbbraune Gemisch 24 Stunden bei 0° stehen. Während dieser Zeit setzt sich das schwer lösliche [2.4-Dichlor-anilino]-2-naphthol in orangeroten Kryställchen ab. Es wird filtriert, dreimal mit Alkohol ausgewaschen und ist ganz ohne weiteres rein, da es scharf zwischen 187° und 188° schmilzt, d. h. die Hydrazongruppe des Vanillin-[2.4-dichlorphenyl-hydrazons] ist in das entsprechende Diazoniumsalz umgewandelt worden.

0.1209 g Sbst.: 0.2396 g CO₂, 0.0444 g H₂O. — 0.1460 g Sbst.: 12.4 ccm N (17°, 725 mm). — 0.2875 g Sbst.: 0.2678 g AgCl.

C₁₄H₁₂O₂N₂Cl₂. Ber. C 54.02, H 3.89, N 9.01, Cl 22.81.

Gef. » 54.05, » 4.11, » 9.39, » 23.04.

Benzil-bis-[2.4-dichlorphenyl-hydrazon],



8 g 2.4-Dichlorphenyl-hydrazin und 4.8 g Benzil in 40 ccm Eisessig kocht man 5 Minuten am Rückflußkühler. Dabei wird die Lösung orangerot. Aus ihr scheidet sich beim Erkalten ein volumi-

nöser, gelber Niederschlag ab. Das abgenutzte mit Wasser und Alkohol gewaschene Kondensationsprodukt trocknet man bei 105°. Dann wird es in 20 ccm Benzol gelöst und durch Zugabe von 10 ccm Alkohol oder Ligroin abgeschieden und die Operation des Reinigens noch einmal wiederholt. Die neue Verbindung krystallisiert in schwach citronengelben Nadelchen, die bei 217° schmelzen.

Von kalter konzentrierter Schwefelsäure wird das sogenannte »Osazon« mit dunkelbrauner Farbe aufgenommen, dabei indessen, wie es scheint, zersetzt; denn beim Verdünnen mit Eis fällt eine braune, schmierige Masse aus, die nicht weiter untersucht wurde.

Die Verbindung löst sich sehr leicht in heißem Pyridin, Benzol und Chloroform, schwerer in Essigester, noch weniger gut in Äther, Aceton, Alkohol und kaltem Eisessig und kaum in Ligroin. Alle diese Lösungen sind fast ungefärbt. Während die übrigen Hydrazone schon gegen kalte konzentrierte Schwefelsäure unbeständig sind, wird das sogenannte Osazon unter diesen Umständen nicht angegriffen und erst beim längeren Sieden mit ihr in ein gelbbraunes Öl verwandelt, das, mit Wasser gewaschen, schnell erstarrt. Es ist schwer löslich in siedendem Alkohol. Der dabei zurückbleibende Rest wurde in kochendem Alkohol aufgenommen. Aus der gelbgefärbten Lösung schied sich erst nach einer Woche geringe Mengen krystallinischer Substanz ab.

Höchst auffallend ist die Tatsache, daß diese von Hrn. Huß dargestellte Verbindung sich gegen Chlor völlig indifferent verhält; denn es machte sich beim Einleiten des Gases in ihre alkoholische Suspension nicht die allergeringste Verfärbung oder erhöhte Löslichkeit bemerkbar, und als man nach 15 Minuten die Gesamtreaktionsflüssigkeit zum Sieden erhitzte und wieder erkalten ließ, zeigte die schön krystallinische Abscheidung den Schmelzpunkt und die Eigenschaften des Ausgangsmaterials.

Aus diesen Gründen ist der Analysenbefund des Hrn. Dr. Huß, der von Hrn. Oberapotheker Engler bestätigt wurde, von besonderer Bedeutung, da er zwar der »Osazonformel« des Körpers gerecht wird, nicht aber seinem chemischen Verhalten.

0.1540 g Sbst.: 0.3326 g CO₂, 0.0480 g H₂O. — 0.1686 g Sbst.: 14.8 ccm N (17°, 733 mm) — 0.1469 g Sbst.: 14.2 ccm N (17°, 733 mm). — 0.2507 g Sbst.: 0.2706 g AgCl.

*Engler: 0.1374 g Sbst.: 12.8 ccm N (11.5°, 736 mm). — 0.1254 g Sbst.: 0.1363 g AgCl.

C₂₆H₁₈N₄Cl₄.

Ber. C 59.01, H 3.43, N 10.61, Cl 26.86.

Gef. » 55.90, » 3.48, » 9.80, 10.80, 10.71*, » 26.70, 26.92*.

1-[2.4-Dichlor-phenyl]-5-{phenyl}-3-methyl-[pyrazol],
 $^5\{C_6H_5\} \cdot ^3\{CH_3\} \cdot [C_3N_2H] \cdot ^1\{C_6H_3Cl_2\}$.

In einem Erlenmeyerschen Kölbchen schmilzt man auf dem Wasserbade 4.57 g Benzoyl-aceton mit 5 g 2.4-Dichlorphenylhydrazin, wobei sich bald die Kondensation unter Wasseraustritt vollzieht. Die Wassertröpfchen werden tunlichst durch Filtrierpapier entfernt und die Schmelze noch eine Stunde im Ölbad auf 130° erhitzt. Nach dem Erkalten löst man die halbste braune Masse in 25 ccm Alkohol und fällt das zunächst noch schmutzig-weiße Pyrazol zuletzt durch tropfenweisen Zusatz von 7.5 ccm Wasser aus. Nach öfterem Umkrystallisieren, zuletzt unter Zusatz von wenig Tierkohle, erhält man es in Form schneeweißer, glänzender Nadeln, die bei 95° schmelzen.

Das Präparat wird von konzentrierter Schwefelsäure farblos und ohne Zersetzung aufgenommen und durch Eiszusatz unverändert wieder abgeschieden. Sein schwach basischer Charakter kennzeichnet sich durch die Tatsache, daß es sich auch in heißer 10-proz. Salzsäure löst, indessen durch Verdünnen wieder ausgefällt werden kann, wobei totale Dissoziation stattfindet. Gegen Hitze ist das dreifach substituierte Pyrazol beständig; denn es läßt sich unzersetzt verflüchtigen. Reine Salpetersäure greift es auch beim Kochen nicht an. Verdünnt man die wasserhelle Lösung, so scheidet sich ein nicht bald erstarrendes, völlig ungefärbtes Öl aus, das später in einen dicken, durchscheinenden Krystallklotz übergeht. Auch gegen siedende Natronlauge zeigt es eine sehr bemerkenswerte Beständigkeit. Dagegen wirkt Kaliumpermanganat auf seine kochende Eisessiglösung ein; denn die schöne violettrote Färbung der Lösung verschwindet sehr schnell, um einer schmutzig-bräunlichen Platz zu machen. Der Körper löst sich in allen gebräuchlichen organischen Solvenzien sehr gut oder gut, selbst in Ligroin, nicht in Wasser.

Leitet man Chlor in die alkoholische Lösung des 1-(2.4-Dichlorphenyl)-5-phenyl-3-methyl-[pyrazols], so wird sie schnell gelb. Nach etwa 10 Minuten beginnt die Ausscheidung eines orange, blättrig-krystallinischen Körpers, der sich also von vornherein vom Ausgangsmaterial durch seine Schwerlöslichkeit in kaltem Alkohol unterscheidet. Nochmals umkrystallisiert erhält man spröde, schwere, orangerote, bei 109° schmelzende Blätter, die sich in konzentrierter Schwefelsäure mit reingelber Farbe lösen. In der Mutterlauge ist kein Diazoniumsalz nachweisbar; die beiden Stickstoffatome des angewandten Hydrazins sind also heterocyclisch fest gebunden.

Seiner Beständigkeit wegen ist auch dieses Pyrazolderivat schwer verbrennlich. Man muß, wie die Elementaranalysen ergaben, das vorgelegte Kupferoxyd viel stärker, als sonst üblich, erhitzen, da andernfalls die Zahlen beträchtlich hinter der Theorie zurückbleiben.

0.1418 g Sbst.: 0.3172 g CO₂, 0.0452 g H₂O. — 0.1416 g Sbst.: 0.3244 g CO₂, 0.0528 g H₂O. — 0.1430 g Sbst.: 0.3318 g CO₂, 0.0515 g H₂O. — 0.1554 g Sbst.: 13.4 ccm N (18°, 732 mm). — 0.2566 g Sbst.: 0.2448 g AgCl.

C₁₆H₁₂N₂Cl₂.

Ber. C 63.37, H 3.99, N 9.24, Cl 23.41.

Gef. » 61.03, 62.48, 63.28, » 3.56, 4.17, 4.03, » 9.58, » 23.60.

1-N-{2.4-Dichloranilino}-2.5-dimethyl-[pyrrol]-3.4-

dicarbonsäureester, {2.4-Cl₂C₆H₃.NH}.N $\begin{array}{l} \text{CH}_3- \\ > \text{C} : \text{C} . \text{COO C}_2\text{H}_5 \\ | \\ > \text{C} : \text{C} . \text{COO C}_2\text{H}_5 \\ \text{CH}_3 \end{array}$.

5 g 2.4-Dichlorphenyl-hydrazin (1 Mol.) erhitzt man, gemischt mit 7.3 g Diacetbernsteinsäureester (1 Mol.), im Ölbad auf 180°. Dabei schmilzt die Masse. Die Reaktion setzt schnell ein, und Wasserdämpfe entweichen. Nach einer halben Stunde unterbricht man die Operation. Die abgekühlte braune Schmelze ist zäh-fest. Man löst sie in 22 ccm siedendem Eisessig und fällt das Kondensationsprodukt de lege artis mit Wasser aus. Dieser noch unreine, bräunliche Körper wird abgenutscht, viermal mit je 5 ccm eiskaltem Eisessig gedeckt und gewaschen und ist, so behandelt, schon fast farblos geworden. Nach dreimaligem Umkrystallisieren aus je 15 ccm Eisessig erhält man bei 102° schmelzende, völlig reine, schneeweiße, geschmacklose Nadeln. Ausbeute 3 g.

Konzentrierte Schwefelsäure nimmt das »Pyrrol«, ohne es zu zersetzen und ohne Farbenerscheinung auf. Eiszusatz fällt es daraus unverändert aus. Oxydationsmittel-Zusatz bleibt ohne sichtbare Einwirkung. Es löst sich nicht in konzentrierter Salzsäure, sehr leicht dagegen in Pyridin, Benzol, Chloroform und gut in den übrigen gebräuchlichen organischen Solvenzien und nicht schlecht in kochendem Ligroin. Man krystallisiert es aus ihm mit Vorteil um.

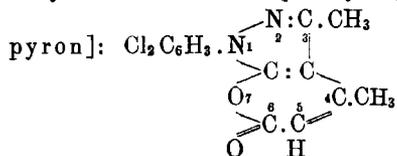
Leitet man Chlor in die absolut-alkoholische Lösung des Pyrrol-derivates, so wird sie sofort bräunlich rot. Die Färbung vertieft sich, je weiter die Einwirkung des Halogenes fortschreitet. Als nach 12 Minuten die Operation unterbrochen wurde, erschien die Reaktion beendet. Krystallinische Abscheidung war — wie beim Vanillin-hydrazon — nicht eingetreten. Diazoniumsalz ließ sich nicht nachweisen.

Das Pyrrolderivat zersetzt sich beim Erhitzen total unter Bildung eines flüchtigen Öles, weshalb auch hier die »Verbrennung« bei erhöhter Temperatur vorgenommen werden muß.

0.1480 g Sbst.: 0.2926 g CO₂, 0.0662 g H₂O. — 0.1342 g Sbst.: 9.2 ccm N (11°, 737 mm). — 0.1788 g Sbst.: 11.6 ccm N (18°, 727 mm). — 0.2531 g Sbst.: 0.1812 g AgCl.

C₁₈H₂₀O₄N₂Cl₂. Ber. C 54.12, H 5.05, N 7.02, Cl 17.77.
Gef. » 53.92, » 5.00, » 7.77, 7.15, » 17.21.

Einwirkung von 2.4-Dichlorphenyl-hydrazin auf Acetessigester: 3.4-Dimethyl-1-{2.4-dichlor-phenyl}-[1.2-pyrazol-6.7-



Man mischt 5 g 2.4-Dichlorphenyl-hydrazin mit 3.6 g (1 Mol.) Acetessigester (vorteilhafter wohl, wie aus der Formel der neuen Substanz hervorgeht, mit der doppelten Menge = 2 Mol.) und erhitzt das Gemisch zuerst 1 Stde. lang auf dem Wasserbade, dann 1/2 Stde. im Ölbade auf 180°. Beim Erkalten wird die braun gewordene Schmelze zum Teil fest. Dieser Anteil bleibt zu allermeist ungelöst, wenn man ihn mit heißem Alkohol digeriert. Krystallisiert man ihn dann dreimal aus siedendem Alkohol um, dann erhält man das Pyrazopyron in Form gelblicher, rhombischer Blättchen, die bei 223° schmelzen. Die Ausbeute betrug allerdings nur 1.5 g, was zum Teil der ungenügenden Menge des verwandten 1.3-Ketoesters zugeschrieben werden mag.

Konzentrierte Schwefelsäure nimmt die Substanz unverändert und ohne Farbe auf; denn der durch Eis abgeschiedene Körper — aus Eisessig umkrystallisiert — schmilzt, wie das Ausgangsmaterial, bei 223°. Gegen heiße, verdünnte Natronlauge, sowie gegen Salzsäure ist das Pyrazopyron sehr beständig. Es löst sich besonders leicht in Pyridin, sehr gut in Chloroform und kochendem Eisessig, beträchtlich schlechter in Benzol, Essigester, Aceton, Äther und Alkohol und kaum in Ligroin, so daß es dadurch aus seiner Chloroformlösung krystallinisch gefällt werden kann.

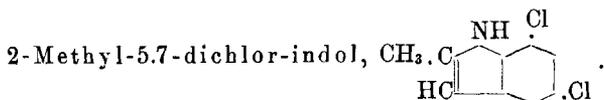
Das Präparat (Schmp. 223°) ist sehr schwer zu verbrennen. Man muß lange Kupferspiralen vorlegen und das CuO bei guter Rotglut erhalten.

Leitet man in seine alkoholische Suspension Chlor ein, so löst es sich langsam auf, ein Zeichen, daß er sich wesentlich verändert. Dabei ist nicht die geringste Färbung bemerkbar. Aus der Lösung läßt sich der neue gelöste Körper durch Zusatz von wenig Wasser in feinen, aggregierten, völlig weißen Nadelrasen ausfällen. Ohne

Wasser glashelle, spröde, rechteckige Blättchen, die bei 95—96° schmelzen. Auch hier hat das Halogen den primär gebildeten Ring nicht — in rückläufiger Reaktion — aufzuspalten vermocht; denn es ließ sich nicht eine Spur von Diazoniumsalz nachweisen.

0.1367 g Sbst.: 0.2676 g CO₂, 0.0422 g H₂O. — 0.1514 g Sbst.: 13 ccm N (16°, 729 mm). — 0.1514 g Sbst.: 12.8 ccm N (17°, 730 mm). — 0.2702 g Sbst.: 0.2527 g AgCl.

C₁₄H₁₀O₂N₂Cl₂. Ber. C 54.37, H 3.26, N 9.07, Cl 22.97.
Gef. » 53.79, » 3.45, » 9.59, 9.32, » 23.13.



Das zur Indolsynthese notwendige Aceton-[2.4-dichlorphenyl-hydrazon] gewinnt man, wenn man 5 g 2.4-Dichlorphenylhydrazin mit 9 ccm Aceton übergießt und das Gemisch auf 30° erwärmt. Dabei geht die Base in Lösung. Dann kocht man es auf dem Wasserbade $\frac{1}{2}$ Stde. am Rückflußkühler und treibt nachher das überschüssige Keton und das durch die Wechselwirkung gebildete Wasser ab. Der braune, erkaltete Rückstand wird spröde und riecht dem nicht chlorierten Produkte ähnlich. Zur Reinigung destilliert man das rohe Hydrazon zweimal bei 100 mm Druck. Es destilliert bei etwa 200° über und erstarrt in rhombischer Krystallform zu einer fast farblosen Masse, die, frisch umkrystallisiert, bei 42° schmilzt. Das Kuppelungsprodukt zersetzt sich an Luft und Licht schnell. Schon einige Stunden nach der Darstellung färbt es sich oberflächlich braun, wird nach einigen Wochen schmierig und unangenehm riechend.

Von konzentrierter Schwefelsäure wird die reine Verbindung unzersetzt und gelb gelöst. Sie ist in allen gebräuchlichen organischen Solvenzien, auch in Ligroin mehr oder weniger leicht löslich. Durch Chlor wird sie aufgespalten.

0.1514 g Sbst.: 0.2742 g CO₂, 0.0652 g H₂O. — 0.1224 g Sbst.: 15.2 ccm N (16°, 733 mm). — 0.1819 g Sbst.: 20.5 ccm N (15°, 733 mm). — 0.3399 g Sbst.: 0.4494 g AgCl.

C₉H₁₀N₂Cl₂. Ber. C 49.77, H 4.64, N 12.91, Cl 32.68.
Gef. » 49.40, » 4.62, » 14.05, 12.72, » 32.71.

Zur Überführung in 2-Methyl-5.7-dichlor-indol mengt man 10 g frisch destilliertes Aceton-[2.4-dichlorphenyl-hydrazon] (Schmp. 42°) bestens mit 70 g frischem Chlorzink und erhitzt das Gemisch $\frac{1}{2}$ Stde. im Ölbad auf 190°. Dabei wird die Schmelze

zähflüssig und schwarzbraun. Nach dem Erkalten zieht man sie zuerst bei gewöhnlicher Temperatur mit 200 ccm Wasser aus und destilliert den Rückstand 8 Std. mit Dampf. Dabei geht ein helles Öl über, das teilweise schon im Kühlrohr erstarrt. Nach Beendigung der Operation äthert man das wäßrige Destillat aus, trocknet den Extrakt mit geglühtem Kaliumcarbonat und verjagt das Lösungsmittel. Das zurückbleibende gelbliche Öl wird erst nach einigen Stunden fest. Um das feste und reinere Indol vom flüssigen, unreineren Anteil zu trennen, preßt man das Gemisch auf Ton ab und krystallisiert den Rückstand dreimal aus Ligroin um. Man erhält das Indol auf diese Weise in großen, farblosen, stark lichtbrechenden Rhomben, die bei 61° schmelzen. Leider konnte die Ausbeute nicht über 5% der Theorie hinausgehoben werden.

Löst man eine Spur des neuen Indols in wenig Alkohol, taucht in diese Lösung ein Siedestäbchen und benetzt die getränkte Stelle mit konzentrierter Salzsäure, so färbt sie sich intensiv violettrot. Das isomere 1-N-Methyl-2,3-dichlorindol zeigt diese Reaktion nicht. Das Indol löst sich in allen gebräuchlichen organischen Solvenzien, auch in Ligroin. Es zersetzt sich auch im gut verschlossenen Präparatenglas im Laufe von Monaten unter Verschmierung.

0.1242 g Sbst.: 0.2478 g CO₂, 0.0414 g H₂O. — 0.1167 g Sbst.: 7.4 ccm N (15°, 728 mm). — 0.1270 g Sbst.: 0.1808 g AgCl.

C₉H₇NCl₂. Ber. C 54.00, H 3.52, N 7.00, Cl 35.46.
Gef. » 54.40, » 3.73, » 7.10, » 35.22.

40. F. W. Semmler, K. G. Jonas und W. Richter:
Zur Kenntnis der Bestandteile ätherischer Öle. (Untersuchungen über Betulol.)

(Eingegangen am 8. Januar 1918.)

H. v. Soden und Elze¹⁾ fanden im Birkenknospenöl einen Alkohol der Zusammensetzung C₁₅H₂₄O, den sie Betulol nannten, neben seiner Acetylverbindung. Die Isolierung des Alkohols gelang ihnen über den sauren Phthalsäureester, wobei eine vollständige Veresterung eintrat, die auf die primäre Natur des Betulols schließen ließ.

Außer dieser Veresterungsfähigkeit und seiner Bruttoformel war über das Betulol nichts bekannt. Der Zweck unserer Arbeit war, die für die Ermittlung der Konstitution dieses Alkohols wichtige

¹⁾ B. 38, 1636 [1905].