

Man läßt erkalten, bis das Manometer, das anfänglich einen Überdruck anzeigte, endlich eine Luftverdünnung erkennen läßt. Das Gewicht des Apparates hat sich nicht geändert. Öffnet man nun den Hahn, so tritt Luft ein und die Wage gibt deutlich eine Gewichtszunahme an.

78. 1) Carl Bülow und Rich. Engler: Über Synthesen und Umwandlungen neuer Monoaryl-hydrazidin-carbonsäure-ester. — 2) Carl Bülow: Die oxydative Spaltung organischer Verbindungen, welche Hydrazon- und Hydrazidrazon-Gruppen enthalten, mittels Chlors.

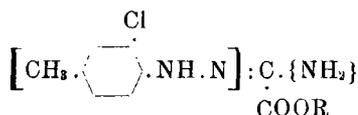
[Vereinigte Mitteilungen aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 1. Februar 1919.)

In einer früheren Mitteilung haben Bülow und Engler¹⁾ neben anderem die Darstellung des Oxalsäuremonoester-[*o*-chlor-*p*-tolylhydrazon]-säure-{chlorid}:



und des ihm entsprechenden Oxalmonamids beschrieben. Wir haben jetzt diese ungemein reaktionsfähigen Verbindungen zur Gewinnung von Amidrazon-carbonsäureestern der Formel



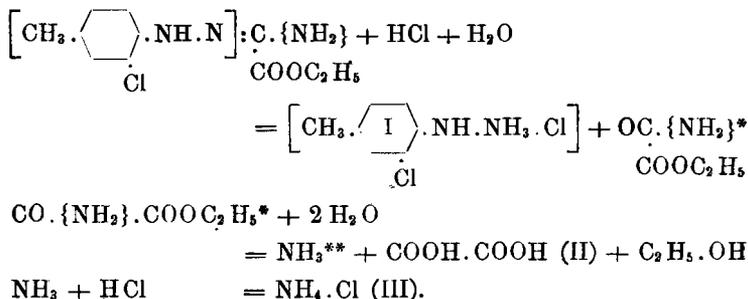
benutzt, welche durch gemäßigte Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf das Chlorid in bester Ausbeute entstehen. Diese monoaryl-substituierten Hydrazidine oder Amidrazone mit freier Amidogruppe zeichnen sich dadurch aus, daß sie bei geeigneter Behandlung schön krystallisierende Salze bilden, die sich leicht mit schwach saurer Reaktion in Wasser lösen.

Läßt man NH₃ energischer auf unser »Chlorid« einwirken, dann wird auch die Estergruppe angegriffen, und Oxalmonoamid-[2-chlor-4-methyl-phenylhydrazon]-säure-{amid} gebildet. Zum gleichen Körper gelangt man, wenn man [*p*-Toluidin-azo]-acetessigester in [*p*-Toluidin-azo]-acetessigsäure-amid verwandelt, dies durch Behandlung mit Chlor in Oxalmonamid-[2-chlor-4-phenylhydrazon]-säure-{chlorid} über-

¹⁾ B. 51, 1246—70 [1918].

führt und es dann mit Ammoniak behandelt. Damit ist der Beweisring dieses Teiles des Molekularbaues der neuen Verbindung geschlossen.

Wir haben uns dann der Aufspaltung unserer Monoarylamidrazon-carbonsäure-Derivate zugewandt: Kocht man das oben genannte Chlorhydrat einige Stunden mit konz. Salzsäure am Rückflußkühler, so zerfällt das Molekül recht glatt im Sinne der Gleichungen:



Das unter diesen Umständen infolge von Massenwirkung schwer lösliche salzsaure *o*-Chlor-*p*-tolylhydrazin (I) kristallisiert in lichtempfindlichen Blättchen aus, die man abnutzt und mit Säure auswaschen muß. Oxalsäure und Chlorammonium wurden aus dem Filtrate isoliert und charakterisiert: Man verdampft auf dem Wasserbade den größten Teil der überschüssigen Salzsäure, verdünnt den Rest mit etwas Wasser, extrahiert aus ihm die Oxalsäure (II) durch häufiges Ausschütteln mit Äther, trocknet die salzsaure Flüssigkeit ein, sublimiert den vorhandenen Salmiak (III) heraus und charakterisiert ihn nach bekannten Methoden.

Die freie Hydrazinbase wird aus dem Salz abgeschieden, indem man es in Wasser löst und genügend Natriumbicarbonat hinzufügt. Sie fällt in weißen Kristallflocken aus.

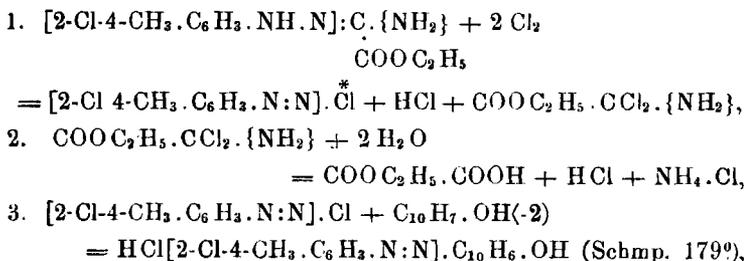
Denselben Körper haben wir auf synthetischem Wege gewonnen, indem wir nach Reverdin und Crépieux¹⁾ Acet-*p*-toluid in das 2-Chlor-4-methyl-acetanilid umwandelten und nach Nölting und Koppe²⁾, nach verbesserter Vorschrift, in *o*-Chlor-*p*-tolylhydrazin überführten. Die beiden auf völlig verschiedenen Wegen hergestellten Basen verkuppelten wir — jede für sich — mit *m*-Nitro- und 2,5-Dichlor-benzaldehyd und kamen so zu den unter sich vollkommen übereinstimmenden entsprechenden Hydrazonen. Dieses Endresultat läßt an der Stellung der Chloratome im Toluolkern des

¹⁾ Réverdin und Crépieux, B. 33, 2500 [1900].

²⁾ Nölting und Koppe, B. 38, 3510 [1905].

Hydrazidins keinen Zweifel übrig und beweist zu gleicher Zeit mit Sicherheit das Vorhandensein des Hydrazinrestes: [2-Cl-4-CH₃.C₆H₃.NH.N]: im synthetisierten »Amidrazon«.

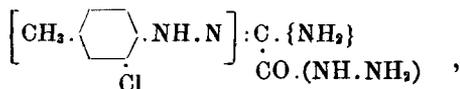
Zu sehr bemerkenswerten diagnostischen Ergebnissen führt die Bülow'sche Aufspaltung der neuen Hydrazidine und Hydrazone: Suspensiert man die erstgenannten Körper in Eisessig und leitet dann unter Wasserkühlung langsam Chlor ein, so gehen sie, der Zufuhr entsprechend, unter Orangebraunfärbung in Lösung. Es entweicht Chlorwasserstoff, während die Flüssigkeit gelb wird. Die oxydative Zerlegung ist beendet. Um das gebildete Diazoniumsalz frei von allen störenden Beimischungen zu bekommen, verdünnt man die Reaktionsflüssigkeit mit dem 5—6-fachen Volumen Wasser und extrahiert sie durch zweimaliges Ausschütteln mit Äther. Der saure Anteil ist vollkommen wasserhell. In ihm befindet sich das aus der Arylhydrazongruppe des »Amidrazons« entstandene Diazoniumsalz, welches durch Kuppelung mit 2-Naphthol quantitativ bestimmt werden kann. Der aus Eisessig umkrystallisierte β -Naphthol-Farbstoff krystallisiert in großen, glänzenden, roten Nadeln, die bei 179—179½° schmelzen. Der Reaktionsverlauf ist also durch die Hauptgleichungen:



zu charakterisieren.

Wesentlich anders verläuft die Einwirkung von Chlor auf die eisessigsäure Suspension der *m*-Nitro- und 2,5-Dichlorbenzaldehyd-[2-chlor-4-methyl-phenylhydrazone]. Auch sie gehen zunächst mit dunklerer Farbe in Lösung. Dann wird sie heller und kurze Zeit darauf erstarrt die Flüssigkeit zu einem Brei feinsten, rein gelber bezw. weißer Krystalle: reine Chlorierungsprodukte, die bei 139° und bei 115—116° schmelzen; denn in ihren Mutterlaugen finden sich nur ganz geringe Mengen Diazoniumsalz. Eine eingehende Untersuchung dieser neuen Reaktion behält sich Bülow vor. Allerdings lassen sich auch diese faßbaren Zwischenprodukte durch energischere Chlorierung in geeigneten Lösungsmitteln bis zum gleichen Diazokörper aufspalten.

Behandelt man Oxalsäuremonoester-[2-chlor-4-methyl-phenylhydrazon]säure-{amid} mit überschüssigem Hydrazin in alkoholischer Lösung, so entsteht das rein chemisch — weil einer neuen Körpergruppe angehörend — interessante, stark basische Monoarylamidrazon-carbonsäure-hydrazid:

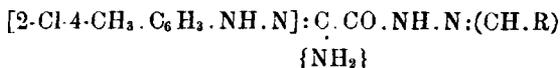


mit einer Amido-, einer Hydrazon- und einer Hydrazidgruppe, das schon mit Essigsäure in Wasser lösliche Salze gibt. Aus ihnen kann die Base durch Bicarbonat wieder in Freiheit gesetzt werden. Die wäßrigen Lösungen ihrer Salze werden mit Leichtigkeit durch Chlor oxydiert. Dabei wird die Flüssigkeit sofort milchig trübe. Das Ausgeschiedene ballt sich schmierig zusammen und läßt sich mit Leichtigkeit dem sauren Anteil durch Äther entziehen. Im Extrakt befindet sich die oxydierte Arylhydrazongruppe als entsprechende Diazoniumverbindung.

Im Grunde ähnlich, nur tiefergreifend zersetzend, wirkt konzentrierte Salpetersäure. Auch in diesem Falle wird, wenn schon weniger glatt, der Hydrazonrest in »Diazoniumnitrat« umgewandelt.

Selbstverständlich ist das Hydrazidin-carbonsäure-hydrazid befähigt, mit Aldehyden und Ketonen in bekannter Weise sich zu verkuppeln.

Behandelt man Körper der ersteren Gruppe, denen die allgemeine Formel

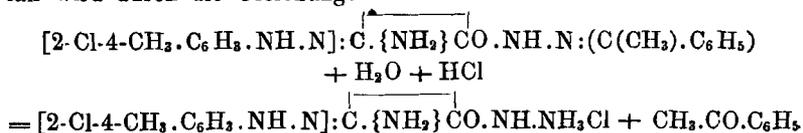


zukommt, nach Bülow's Versuchen mit Chlor in eisessigsaurer Suspension, so lösen sie sich darin nicht nur, der Zufuhr entsprechend, auf, sondern es setzt sofort — auch bei guter Kühlung — eine lebhaft Stickstoff-Entwicklung ein, die ihre Ursache in der Hydrazingruppe haben muß. Bei Parallelversuchen mit gemeinen Curtiusschen Azinen tritt dieselbe Erscheinung auf, welche von Mitarbeitern Bülow's untersucht werden soll. Ist dieser Zustand beendet, dann beginnt die Umwandlung der Hydrazongruppe in das sich immer gleichbleibende Diazoniumsalz: denn in allen Fällen erhält man zum Schluß durch Kombination des von allem Beiwerk gesäuberten Diazokörpers mit β -Naphthol den schon genannten, bei 179—179½° schmelzenden, prächtig krystallisierenden Farbstoff.

Die basische Natur der Hydrazidin-carbonsäure-hydrazid-aldehydazone ist stark abgeschwächt. Sie lösen sich zwar noch in konzen-

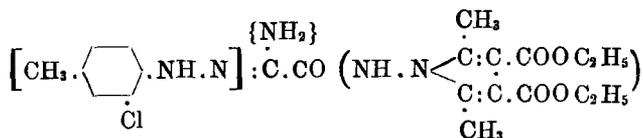
trierter Salzsäure, indessen bewirken schon geringe Mengen Wasser den Zerfall in die Bestandteile. Der Aldehyd haftet also immerhin am Hydrazid-Rest so stark, daß er nicht allzu leicht abgetrennt wird.

Im Gegensatz zu dieser Tatsache steht das Verhalten der Acetophenon-Kombination. Zunächst einmal geht der Zusammenschluß der Komponenten zum Ketohydrazidrazon sehr viel langsamer vor sich, als bei der Verkuppelung mit den im experimentellen Teil genannten Aldehyden. Und dementsprechend ist auch die Bindung zwischen [R.NH.N]: und :(C.R'.R'') nur eine so lockere, daß eine Zerlegung in die Komponenten sich in aller kürzester Zeit bewirken läßt: man braucht die Acetophenon-Kombination nur in der Kälte mit rauchender Salzsäure zu behandeln. Der dadurch bewirkte quantitative Zerfall wird durch die Gleichung:



charakterisiert. Fügt man wenige Minuten nach dem Salzsäurezusatz Wasser hinzu, so erhält man eine klare Lösung, mit Tröpfchen des öligen Ketons durchsetzt. Übersättigt man nach seiner Entfernung — durch Ausschütteln mit Äther — den sauren Anteil mit Soda, so scheidet sich das basische Spaltprodukt — »freies Hydrazid« — in fast schmelzpunktreiner Form ab.

Sein oxydativer Abbau mittels Chlors schließt sich im ganzen Verlaufe eng an denjenigen der Aldehydkörper an: Vernichtung der .CO.(NH.N):-Gruppen — Umwandlung des Hydrazonrestes in Diazoniumsalz. Legt man endlich das Säurehydrazid mit Diacetbernsteinsäureester zusammen, so entsteht das kompliziert gebaute Oxalsäure-mono-(*N*-2.5-dimethyl-pyrrol-3.4-dicarbon säure-ester)-amid-[2-chlor-4-methyl-phenylhydrazon]-säure-{amid} der Formel



Den allerersten Repräsentanten dieser wiederum neuen Gruppe chemischer Verbindungen haben Bülow und Huss¹⁾ dargestellt. Sie versuchten auch den ähnlich zusammengesetzten Körper: Oxalsäure-

¹⁾ Bülow und Huss, B. 51, 34 [1918].

mono-*[N*-2.5-dimethyl-pyrrol-3.4-dicarbon säure-amid]-[2.4-dichlor-phenylhydrazon]-säure-*{o*-toluid} in kalter, alkoholischer Suspension durch Chlor bis zum Diazoniumsalz abzubauen. Das gelang ihnen damals nicht. Arbeitet man dagegen in Eisessig, so vollzieht sich die oxydative Spaltung glatt und ohne Stickstoff-Entwicklung. Der den Pyrrolkern enthaltende Anteil scheidet sich, beim nachherigen vorsichtigen Verdünnen, als rein weißes, bald erstarrendes Harz ab, das auf breiterer Grundlage eingehender untersucht werden sollte. Die Hydrazongruppe des Moleküls wird unter diesen veränderten Umständen aber auch hier in leicht zu reinigendes Diazoniumsalz übergeführt, das wiederum in die bei 179—179 $\frac{1}{2}$ ° schmelzende β -Naphtholkombination verwandelt werden konnte.

Alle diese Spaltreaktionen verlaufen so glatt und schnell, daß man sie mit Leichtigkeit als Vorlesungsversuche zur Anschauung bringen kann.

Ähnlich dem Chlor wirkt konz. Salpetersäure auf Hydrazidin-carbonsäureester, -säureamide und -säurehydrazide.

Aus den vorhergehenden Untersuchungen ergeben sich die neuen Lehrsätze:

1. Gemeine Benzaldehyd-arylhydrazone und ihre Abkömmlinge liefern, in geeigneten Solvenzien mit Chlor behandelt, in primärer Reaktion reine Chlorierungsprodukte. Aus ihnen wird in sekundärer Folge die Hydrazon- in die entsprechende Diazonium- oder Chlor-aryldiazonium-Gruppe umgewandelt.

2. Auch aus »Hydrazidinen« oder »Amidrazonen« läßt sich mittels Chlors der Arylhydrazonrest als Diazoniumsalz abspalten.

3. Aus Säurehydrazidrazonen und aus Azinen wirft Chlor den Stickstoff vollkommen heraus.

Das Schicksal der verbleibenden Reste bedarf eingehender Untersuchung.

Die Versuche und ihre Ergebnisse.

Oxalsäuremonoester-[2-chlor-4-methyl-phenylhydrazon]-säure-*{amid}*: $[2\text{-Cl-4-CH}_3\text{.C}_6\text{H}_4\text{].NH.N:C.\{NH}_2\}COOC_2H_5$.

45 g Oxalsäuremonoester-[2-chlor-4-methyl-phenylhydrazon]-säure-*{chlorid}* wurden in 450 ccm konz., frisch bereiteter, alkoholischer Ammoniakflüssigkeit unter starkem Rühren aufgelöst, in eine flache Schale gegossen und unbedeckt bei gewöhnlicher Temperatur 12 Stdn. stehen gelassen. Dann entfernt man zunächst die geringen Mengen einer braunen Kruste vom oberen Schalenrande und vermischt die Lösung langsam mit 250 ccm Wasser. Nach kurzer Zeit scheidet

sich ein dicker, gelber Krystallbrei aus, den man scharf absaugt und mit viel Wasser auswäscht. Er wird zuerst aus genügend 60-proz. Alkohol, dann noch zweimal aus möglichst wenig gewöhnlichem 96-proz. umkrystallisiert. Reinigt man das getrocknete Präparat schließlich noch durch wiederholtes Lösen in kaltem Benzol und Ausfällen mittels größerer Mengen Ligroin, so erhält man die genannte neue Verbindung in weißen, glänzenden Blättchen, die bei 86° schmelzen.

Ausbeute: 36 g = 86 % der Theorie.

Der Hydrazidin- oder Amidrazon-carbonsäureester löst sich bei gewöhnlicher Temperatur sehr leicht in absolutem Alkohol, Aceton, Äther, Chloroform, Benzol, Chinolin und Pyridin, gut in Eisessig, viel weniger gut in siedendem Ligroin.

Von konz. Schwefelsäure wird er mit schwach gelber Farbe — Halochromie — aufgenommen, beim Verdünnen allein indessen nicht, sondern erst wieder abgeschieden, wenn man mit Bicarbonat oder Natriumacetat übersättigt. Konz. Salpetersäure zerstört den Körper total unter Bildung schwarzbrauner Schmierer. Ein kleiner Teil der Hydrazongruppe wird dabei in Diazoniumsalz umgewandelt, das sich unschwer durch Verkuppelung mit sodaalkalischer R-Salzlösung nachweisen läßt.

Am glattesten aber vollzieht sich die von Bülow aufgefundene Oxydationsspaltung des Amidrazons mittels Chlors in eisessigsaurer Lösung. Sie färbt sich dabei zuerst dunkelgelb, dann wird sie wieder hell, wobei sich Salzsäure entwickelt. Nun unterbricht man die Halogenzufuhr, verdünnt die Flüssigkeit mit dem vierfachen Volumen Wasser, schüttelt sie mit Äther aus und kombiniert den wäßrigen Anteil, in welchem sich das Diazoniumsalz des 2-Chlor-4-methylanilins befindet, unter geeigneten Bedingungen mit 2-Naphthol. Der orangefarbene Farbstoff fällt sofort aus und kann aus siedendem Alkohol umkrystallisiert werden: allerfeinste, lange, rote Nadeln, welche bei 179—179½° schmelzen.

0.1619 g Sbst.: 0.3060 g CO₂, 0.0814 g H₂O. — 0.1619 g Sbst.: 24.4 ccm N (23°, 741 mm). — 0.1552 g Sbst.: 0.0860 g AgCl.

C₁₁H₁₄O₂N₂Cl. Ber. C 51.64, H 5.52, N 16.44, Cl 13.87.

Gef. » 51.55, » 5.63, » 16.59, » 13.71.

Oxalsäuremonoester-[2-chlor-4-methyl-phenylhydrazon]-säure-{amid}-Chlorhydrat.

3 g α-{Amido}-α-[2-chlor-4-methyl-phenylhydrazon]-glyoxylsäureester werden in 15 ccm Alkohol gelöst und mit 15 ccm konz. Salzsäure kurz aufgekocht. Setzt man dann 25 ccm Wasser hinzu

und kühlt ab, so scheidet sich das Chlorhydrat des Amidrazons als weißes, krystallinisches Pulver ab, das man absaugt und an der Luft trocknet. Schmp. 173—174°. Ausbeute: 2.5 g analysenreines Präparat. Es ist in Wasser leicht löslich. Die Lösung reagiert schwach sauer. Ammoniakzusatz scheidet die Hydrazidinbase aus.

0.1560 g Sbst.: 0.1536 g AgCl.

$C_{11}H_{15}O_2N_3Cl_2$. Ber. Cl 24.28. Gef. Cl 24.36.

Aufspaltung des Oxalsäuremonoester-[2-chlor-4-methyl-phenylhydrazon]-säure-{amids} mittels Salzsäure.

Kocht man 10 g des »Hydrazidinersters« 2 Stdn. am Rückflußkühler mit 80 ccm konz. Salzsäure und läßt die Lösung dann erkalten, so scheidet sich das Chlorhydrat des [2-Chlor-4-methyl-phenylhydrazins], $Cl-CH_3-C_6H_4.NH.NH_2$, HCl, als rötlicher Krystallbrei ab. Er wird auf gehärtetem Filter sehr gut abgesaugt und mit eiskalter Salzsäure gewaschen. Das Salz löst sich sehr leicht in Wasser. Fügt man zu dieser Lösung Bicarbonat, so fällt die Base als rötlich-weiße, flockig-krystallinische Masse aus, die im Dunkeln — auf Ton gestrichen — getrocknet wird. Ausbeute: 3 g. Sie wird durch Licht und Luft leicht verharzt. Ihre Fähigkeit, schon in der Kälte ammoniakalische Silber- und Fehlingsche Kupferlösungen zu reduzieren und sich leicht mit geeigneten Aldehyden zu kondensieren, ließen über ihre chemische Natur keinen Zweifel. Das *o*-Chlor-*p*-tolylhydrazin selber haben wir seiner Zersetzlichkeit wegen nicht analysiert, dagegen eingehend einige seiner aromatischen Aldehydzone untersucht.

Die bei der Aufspaltung des »Amidrazons« entstehende Oxalsäure konnten wir isolieren, indem wir das salzsaure Filtrat des abgenutzten Aryl-hydrazin-chlorhydrats schwach alkalisch machten, basische Anteile und Verunreinigungen ausätherten, den klaren, wäßrigen Anteil auf ein geringes Volumen eindampften, (mit HCl) ansäuerten, nun die Oxalsäure auszogen und identifizierten.

m-Nitrobenzaldehyd-[2-chlor-4-methyl-phenylhydrazon],
 $m-NO_2.C_6H_4.CH:[N.NH.C_6H_3-CH_3-Cl]$.

1.2 g des aus seinem salzsaurén Salz — wie vorstehend beschrieben — abgeschiedenen *o*-Chlor-*p*-tolylhydrazins wurden in 50 ccm Alkohol gelöst, 1.6 g *m*-Nitrobenzaldehyd hinzugefügt und das Gemisch eine halbe Stunde am Rückflußkühler gekocht. Schon nach 10 Minuten beginnt die Abscheidung des orangen Hydrazons. Nach Beendigung der Wechselwirkung läßt man es noch 2 Stdn. stehen, saugt dann das neue Präparat ab, wäscht es zuerst mit verdünntem

Weingeist und krystallisiert es zweimal aus je 250 ccm siedenden Alkohols um. Ausbeute 1.7 g. Schmp. 175°.

Das *m*-Nitrobenzaldehyd-[2-chlor-*p*-tolylhydrazon] löst sich recht gut in kaltem Chloroform, ebenso in siedendem Aceton, heißem Benzol und kochendem Eisessig, weniger gut in Alkohol, sehr schwer in Äther und Tetrachlorkohlenstoff und nur äußerst schwierig in siedendem Ligroin.

Aus seiner kalten, gelben, konzentriert schwefelsauren Lösung fällt das Hydrazon beim Verwässern wieder unverändert aus. Auch kochende 15-proz. Natronlauge verändert den Körper nicht. Kalte konz. Salpetersäure aber oxydiert und spaltet ihn; denn wird er mit dieser Säure übergossen, so wandeln sich die orangen Krystalle ganz langsam, unter Gasentwicklung, in ein schwach gelbes Öl um, wovon ein Teil in Lösung geht. Fügt man nun Wasser hinzu, so wird das Ganze milchig-trübe, die zuerst harzige Abscheidung erstarrt und im wäßrigen Anteil befindet sich Diazoniumsalz. Mit 2-Naphthol-3.6-disulfonsäure gekuppelt, bildet sich ein dem Ponceau G ähnlicher Azofarbstoff.

Sehr interessant ist das Verhalten des *m*-Nitrobenzaldehyd-[*o*-chlor-*p*-tolylhydrazons] gegen Chlorgas. Leitet man es in eine eisessigsäure Suspension des Körpers, so geht er schnell mit gelber Farbe in Lösung, die alsbald verblaßt. Dann scheidet sich plötzlich ein in grüngelben, glänzenden Schuppen krystallisierendes Präparat aus. In der farblosen Mutterlauge läßt sich keine Diazoverbindung nachweisen. Das Chlor hat also in diesem Falle nicht aufspaltend, sondern nur addierend oder substituierend gewirkt, wie eine bereits in Gang befindliche zusammenfassende Untersuchung Bülows über diesen und ähnliche Fälle erweisen soll. Der Schmelzpunkt des neuen Chlorierungsproduktes liegt bei 139°.

Aus Alkohol umkrystallisiert, bildet es besonders schöne, lange, reingelbe, glänzende Nadeln (Bw.).

0.1257 g Sbst.: 0.2684 g CO₂, 0.0461 g H₂O. — 0.0947 g Sbst.: 12.0 ccm N (11°, 741 mm). — 0.1258 g Sbst.: 0.0630 g AgCl.

C₁₄H₁₃O₂N₂Cl. Ber. C 58.01, H 4.18, N 14.51, Cl 12.25.

Gef. » 58.23, » 4.10, » 14.70, » 12.39.

2.5-Dichlor-benzaldehyd-[2-chlor-4-methyl-phenylhydrazon], 2.5-Cl₂C₆H₃.CH : [N-NH.C₆H₃.2'-Cl-4'-CH₃].

2 g frisches *o*-Chlor-*p*-tolylhydrazin werden in 40 ccm Alkohol gelöst, 2.4 g 2.5-Dichlor-benzaldehyd hinzugefügt und das Gemisch 30 Minuten am Rückflußkühler gekocht. Es vertieft dabei ein wenig die Farbe, bleibt aber klar. Nach dem Erkalten erstarrt aber das

Ganze zu einer weichen Masse, die aus langen, sehr feinen, schwach gelbgrünen, verfilzten Nadeln besteht. Nach dem Abnutschen und Waschen mit verdünntem Weingeist krystallisiert man sie zweimal aus je 40 ccm siedendem Sprit um. Ausbeute 3.1 g. Schmp. 108°.

Das Hydrazon löst sich bei gewöhnlicher Temperatur leicht in Aceton, Äther, Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff, nicht schlecht in Ligroin und gut in kochendem Alkohol und in Eisessig. In Pyridin zerfließt es geradezu, läßt sich aber auch daraus durch vorsichtigen Wasserzusatz in krystallinischer Form wieder abscheiden. Konz. Schwefelsäure nimmt die Verbindung, welche sich dabei zuerst orange färbt, mit rein gelber Farbe auf. Kalte, reine Salpetersäure macht sie zuerst teigig braun; dann entsteht unter teilweiser Lösung, ohne daß »braune Dämpfe« beobachtet werden, ein dunkleres Öl, das schließlich auch bis auf einen kleinen Rest verschwindet. Verdünnt man nun das Ganze mit etwa dem fünffachen Volumen Wasser, so erhält man nach dem Ausäthern eine ungefärbte Lösung, in welcher sich Diazoniumsalz befindet. Es wird mit den bekannten Reagenzien nachgewiesen. Auch in diesem Falle zeigt das 2.5-Dichlor-benzaldehyd-[2-chlor-4-methyl-phenylhydrazon] ein interessantes Verhalten gegen die Einwirkung von Chlor: Leitet man es langsam in eine kalte, eisessigsäure Suspension des Hydrazons, so löst es sich zunächst zu einer schwach gefärbten, rein gelben Flüssigkeit, die dann auf einmal einen weißen Körper in allerfeinsten, kugligen Aggregaten so ausscheidet, daß ein steifer Brei entsteht. Er wurde auf Ton gebracht und abgesaugt. Noch einmal aus siedendem Alkohol umkrystallisiert, schmilzt die neue Substanz bei 114—115°. In der ersten, eisessigsäuren Mutterlauge läßt sich — im Gegensatz zu anderen ähnlichen Fällen — nicht die Spur Aryldiazonium erkennen.

0.1270 g Sbst.: 0.2499 g CO₂, 0.0430 g H₂O. — 0.1326 g Sbst.: 10.7 ccm N (15.5°, 739 mm). — 0.1309 g Sbst.: 0.1792 g AgCl.

C₁₄H₁₁N₂Cl₃. Ber. C 53.59, H 3.54, N 8.90, Cl 33.94.

Gef. » 53.65, » 3.79, » 9.16, » 33.87.

Zum Konstitutionsbeweis der Hydrazongruppe des Amidrazons haben wir sein Spaltprodukt, das *o*-Chlor-*p*-tolylhydrazin aus dem *p*-Toluidin aufgebaut: Wir erhielten nach dem Verfahren von Reverdin und Crépieux aus 33.5 g Acet-*p*-toluid: 15 g 2-Chlor-4-methyl-acetanilid, das durch vierstündiges Kochen mit 100 ccm konz. Salzsäure verseift wurde.

Die freie Base führten wir nach Nölting und Koppes Vorschrift¹⁾ in Diazoniumsalz über, welches dann mit einer kalten Lösung

¹⁾ B. 38, 3510 [1905].

von 42 g Zinnchlorür in 52 ccm konz. Chlorwasserstoffsäure gemischt wird. Den sich sofort abscheidenden dicken Brei des Zinndoppelsalzes des 2-Chlor-4-methyl-phenylhydrazins nutsch man nach 6 Stdn. ab und wäscht ihn mit konzentrierter Kochsalzlösung aus. Die aus ihm durch verdünnte Natronlauge in Freiheit gesetzte Base äthert man aus, trocknet den Extrakt und destilliert das Lösungsmittel ab. Das zurückbleibende Hydrazin erstarrt zu einer schwach gelben Kristallmasse. Ausbeute: 7 g. — Ein Teil desselben wurde sofort auf die entsprechenden *m*-Nitro- und 2,5-Dichlor-benzaldehydazone verarbeitet. Sie stimmten in allen ihren Eigenschaften völlig mit den bei der Spaltung des Oxalsäuremonoester-[2-chlor-4-methyl-phenylhydrazon]-säure-{amids} aus Base und Aldehyden erhaltenen Präparaten überein.

Analyse des synthetisch gewonnenen *m*-Nitro-benzaldehyd-[*o*-chlor-*p*-tolylhydrazons]:

0.1391 g Sbst.: 0.2954 g CO₂, 0.0526 g H₂O. — 0.1334 g Sbst.: 17.3 ccm N (15°, 732 mm). — 0.1537 g Sbst.: 0.0772 g AgCl.

C₁₄H₁₃O₂N₃Cl. Ber. C 58.01, H 4.18, N 14.51, Cl 12.25.

Gef. » 57.92, » 4.23, » 14.72, » 12.43.

Analyse des synthetisch gewonnenen 2,5-Dichlor-benzaldehyd-[2-chlor-4-methyl-phenylhydrazons]:

0.1461 g Sbst.: 0.2878 g CO₂, 0.0484 g H₂O. — 0.1301 g Sbst.: 10.6 ccm N (15°, 732 mm). — 0.1364 g Sbst.: 0.1880 g AgCl.

C₁₄H₁₁N₂Cl₂. Ber. C 53.59, H 3.54, N 8.94, Cl 33.94.

Gef. » 53.72, » 3.71, » 9.15, » 34.10.

Oxalsäuremonoamid - [2-chlor-4-methyl-phenylhydrazon]-
säure-{amid}, [2-Cl-4-CH₃-C₆H₃.NH.N]: C.{NH₂} CO.NH₂.

5 g {*α*-Chlor}-[*α*-2-chlor-4-methyl-phenylhydrazon]-glyoxylsäureester wurden in 100 ccm kalter, absolut-alkoholischer Ammoniakflüssigkeit gelöst und in verschlossenem Glase 50 Stdn. im Eisschrank stehen gelassen. Dann wird die dunkelgelb gewordene Lösung vom ausgeschiedenen Chlorammonium abfiltriert und aus dem Filtrat das Säureamid *lege artis* mit Wasser ausgefällt. Den abgenutzten Kristallbrei wäscht man mit Wasser aus, kristallisiert ihn zuerst aus wenig 80 proz. Spirit, dann aus einem Benzol-Ligroin-Gemisch um, und erhält so derbe, grauweiße Nadeln, die bei 170—171° schmelzen. Ausbeute: 2.3 g = 57 % der Theorie.

Das neue Amidrazon-carbonsäureamid löst sich, seiner basischen Natur wegen, leicht in kaltem Eisessig, ebenso in Aceton, sehr gut in heißem Chloroform, gut in siedendem Alkohol und

Benzol, schwer in kochendem Äther und Tetrachlorkohlenstoff, fast nicht in Ligroin und spielend leicht in Pyridin, woraus es durch geeigneten Wasserzusatz wieder nadelig-krystallinisch ausgefällt werden kann. — Aus seiner gelben, konz.-schwefelsauren Lösung scheidet es sich beim Verdünnen nicht ab. Das geschieht erst dann, wenn die Mineralsäure durch Soda abgestumpft worden ist. — Durch reine Salpetersäure wird es sofort total zersetzt. Beim Verdünnen scheidet sich ein in Äther leicht lösliches Harz ab. Im wäßrigen Anteil findet man Diazoniumsalz.

Auffallend glatt vollzieht sich die Bülowische »Diazoniumspaltung« dieses Hydrazidin-carbonsäureamids, wenn man Chlor in seine eisessigsäure Suspension einleitet. Es geht zunächst mit rötlich-gelber Farbe unter Gasentwicklung, die von der Säureamidgruppe stammen mag, in Lösung. Nachher scheidet sich wieder krystallinische Substanz aus, die noch nicht weiter untersucht worden ist. Verwässert man und filtriert, so findet man das ganze Diazoniumsalz im Filtrat, wo es durch Titration mit 2-Naphthol quantitativ bestimmt werden kann. Der Versuch eignet sich in ausgezeichneter Weise zur Demonstration des sich vollziehenden Abbaues von Amidrazonen mittels Chlors.

0.0948 g Sbst.: 0.1660 g CO₂, 0.0397 g H₂O. — 0.1007 g Sbst.: 22.6 ccm N (24°, 740 mm). — 0.1295 g Sbst.: 29.2 ccm N (22°, 738 mm). — 0.1240 g Sbst.: 0.0781 g AgCl.

C₉H₁₁ON₄Cl. Ber. C 47.66, H 4.89, N 24.73, Cl 15.65.
Gef. » 47.76, » 4.69, » 24.54, 24.82, » 15.58.

Oxalsäuremonoamid-[2-chlor-4-methyl-phenylhydrazon]-säure-{amid} aus Oxalsäuremonoamid-[o-chlor-p-tolylhydrazon]-säure-{chlorid}.

3 g des letzteren werden in 75 ccm ammoniakalischen Alkohols gelöst und in verschlossener Flasche 14 Stdn. stehen gelassen. Dann verfährt man weiter, wie vorstehend beschrieben worden ist. Ausbeute: 2.5 g grauweißer, bei 170–171° schmelzender Nadeln, die in allen ihren Eigenschaften vollkommen mit dem auf anderem Wege gewonnenen, gleichen Präparat übereinstimmen. Zur Bestätigung dient außerdem die Analyse.

0.1204 g Sbst.: 0.2094 g CO₂, 0.0522 g H₂O. — 0.1378 g Sbst.: 27.6 ccm N (13°, 738 mm). — 0.1265 g Sbst.: 0.0795 g AgCl.

C₉H₁₁ON₄Cl. Ber. C 47.66, H 4.89, N 24.73, Cl 15.65.
Gef. » 47.43, » 4.85, » 24.74, » 15.55.

Oxalsäuremonohydrazid-[2-chlor-4-methyl-phenyl-
hydrazon]-säure-{amid}:



Löst man 20 g Oxalsäuremonoester-[2-chlor-4-methyl-phenyl-hydrazon]-säure-{amid} in 20 ccm heißem Alkohol, gibt hinzu 30 g 60-proz. Hydrazinhydrat in 160 ccm Weingeist, kocht die Mischung ohne Rückfluß langsam auf etwa die Hälfte ein, läßt sie dann im Dunkeln erkalten, so scheidet sich das entstandene Hydrazid grauweiß und pulvrig-krystallinisch ab. Man nutsch es ab und wäscht es mit 50-proz. Alkohol nach. Aus der Mutterlauge kann man durch Wasser noch geringe Mengen desselben Körpers fällen. Krystallisiert man beides zusammen aus siedendem Alkohol um, so erhält man feine, fast farblose Prismen, die bei 199° schmelzen. Ausbeute: 17 g = 90 % der Theorie.

Das »Hydrazidin-carbonsäurehydrazid« ist leicht löslich in kaltem Aceton, in kochendem Alkohol und Chloroform, schwer in Äther, Benzol, Tetrachlorkohlenstoff und Ligroin, dagegen sehr leicht in Eisessig. Da es sich hieraus erst durch Übersättigen mit Bicarbonat wieder abscheiden läßt, so ist es so stark basisch, daß es schon mit jener schwachen Säure wasserlösliche Salze zu bilden vermag; deswegen wird es auch von verdünnter Salz- und Schwefelsäure — und zwar farblos — aufgenommen. Natriumnitritzusatz erzeugt sofort milchige Trübung in der Lösung. Rauchende Salpetersäure zersetzt die Substanz sofort tiefgreifend. Der verdünnten Flüssigkeit entzieht Äther mit Leichtigkeit braungelbe Schmierer; im ungefärbten sauren Anteil befinden sich nur geringe Mengen Diazoniumsalz.

Die oxydative Chlorspaltung in essigsaurer Lösung verläuft komplizierter. Es scheidet sich dabei kein krystallinischer Körper aus. Dagegen trübt sich die Flüssigkeit beim Verdünnen milchig weiß. Die Basizität ist also verschwunden. Äthert man die Abscheidung aus, so findet man im wasserklaren Rest viel Diazoverbindung, deren chemische Zusammensetzung dem im Amidrazon-carbonsäurehydrazid enthaltenen Arylhydrazonrest entsprechen muß.

0.1013 g Sbst.: 0.1652 g CO₂, 0.0472 g H₂O. — 0.0981 g Sbst.: 26.0 ccm N (22°, 736 mm). — 0.1530 g Sbst.: 0.0904 g AgCl.

C₉H₁₂ON₆Cl. Ber. C 44.70, H 5.01, N 28.99, Cl 14.68.

Gef. » 44.50, » 5.21, » 29.10, » 14.62.

Oxalsäure-mono-[benzaldehyd-hydrazidrazon]-[2-chlor-4-methyl-phenylhydrazon]-säure-{amid}:
 $[2\text{-Cl-4CH}_3\text{-C}_6\text{H}_3\text{.NH.N}]:\text{C.}\{\text{NH}_2\}$
 $\text{O:C.}[\text{NH.N}:(\text{CH.C}_6\text{H}_5)].$

2.4 g »Hydrazid« wurden in 88 ccm Alkohol gelöst, 1.2 g frischer Benzaldehyd hinzugefügt und am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Schon nach wenigen Minuten färbt sich die Flüssigkeit gelb. Eine halbe Stunde später läßt man sie erkalten und leitet die Abscheidung des krystallinischen Kondensationsproduktes durch Reiben mit dem Glasstabe ein. Das nach einigen Stunden abgesaugte Präparat wäscht man zunächst viermal mit wenig kaltem Weingeist und krystallisiert es dann zweimal aus je 55 ccm Alkohol um. Man erhält so lange, gelbe, rhombische Blättchen, die bei 203° schmelzen. Ausbeute: 2.6 g = 80 % der Theorie.

Das »Hydrazidrazon« löst sich außerordentlich leicht in Pyridin, sehr gut in kaltem Aceton, gut in kochendem Alkohol, Eisessig, Chloroform und Benzol, schwer in Tetrachlorkohlenstoff, schwieriger in Äther und Ligroin und leicht mit gelber Farbe in konzentrierter Schwefelsäure. Wenig konzentrierte Salpetersäure zersetzt die Verbindung schon bei niedriger Temperatur tiefgreifend unter Abscheidung eines braunen Öles, das der verdünnten Flüssigkeit durch Äther leicht entzogen werden kann. Im wasserhellen sauren Anteil findet man die in Diazoniumnitrat umgewandelte Arylhydrazongruppe. Es verkuppelt sich mit 2-Naphthol in ätzalkalischer Lösung zu einem rein roten, mit R-Salz in sodaalkalischer zu einem blauroten, mit Resorcin in essigsaurer zu einem braunen und mit H-Säure in bicarbonatiger zu einem rotvioletten Azofarbstoff.

Bemerkenswert ist das in Nebenreaktion abweichende Verhalten der eisessigsäuren Lösung des Amidrazon-carbonsäurehydrazid-benzaldehydrazons gegen Chlor. Sie färbt sich beim Einleiten zunächst dunkel, wobei die Säurehydrazidgruppe: .CO.NH.N:CH.R unter lebhafter Stickstoff-Entwicklung zerlegt wird. Ihr plötzliches Aufhören zeigt das Ende der primären Reaktion an. Dann beginnt die oxydative Diazoniumspaltung. Ist die Flüssigkeit wieder schwach hellgelb geworden, hört man mit der Chlorzuleitung auf, verdünnt sie mit Wasser, extrahiert mit Äther und benutzt die ungefärbte saure Diazoniumsalzlösung zur Kuppelung mit den vorher genannten »Komponenten«.

0.1471 g Sbst.: 0.3140 g CO_2 , 0.0641 g H_2O . — 0.1480 g Sbst.: 27.4 ccm N (13°, 744 mm). — 0.1432 g Sbst.: 0.0618 g AgCl.

$\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}_2\text{Cl}$. Ber. C 58.25, H 4.89, N 21.25, Cl 10.76.

Gef. » 58.22, » 4.88, » 21.30, » 10.68.

Oxalsäuremono- $[p$ -oxy-benzaldehyd-hydrazidrazon]-
 $[2$ -chlor-4-methyl-phenylhydrazon]-säure-{amid},
 $[2\text{-Cl-4-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{.NH.N}] = \text{C}\{ \text{NH}_2 \} \text{CO.NH.N:}[\text{CH.C}_6\text{H}_4\text{.OH}(p)]$

Die Verkuppelung von 2.4 g »Hydrazid« mit 1.3 g p -Oxybenzaldehyd in 88 ccm Alkohol wird durch 1 $\frac{1}{2}$ -ständiges Kochen am Rückflußkühler bewirkt. Nach dem Erkaltenlassen scheidet man das Hydrazidrazon durch langsamen Zusatz von 30 ccm Wasser als grauweißes, krystallinisches Produkt ab, das zuerst aus 80, dann noch zweimal aus je 60 ccm abs. Alkohol umkrystallisiert wird. Man erhält 2.4 g feine, hellgelbe, verfilzte Nadeln, die bei 245° schmelzen.

Das Präparat löst sich ungemein leicht in kaltem Pyridin, aus dem es durch unvorsichtiges Verdünnen in öligor Form herauskommt, sehr leicht in Nitrobenzol und in Aceton, recht gut in kochendem Alkohol und Essig, schwierig in Äther, Tetrachlorkohlenstoff, Benzol und schlecht oder kaum in Ligroin. Gegen konz. Schwefelsäure und rauchende Salpetersäure verhält es sich dem vorhergehenden Körper ähnlich. Auch die Chlorspaltung nimmt den gleichen Verlauf:

1. N-Entwicklung.

2. Diazoniumsalz-Bildung.

Da die nämlichen Farbstoffe entstehen, ist auch dieselbe Diazoverbindung aus der gleichen im Molekül vorhandenen Arylhydrazongruppe gebildet worden.

Das Vorhandensein der p -Oxygruppe im großen Molekül macht sich dadurch bemerkbar, daß der Körper sich mit Leichtigkeit farbschwach gelb in stark verdünnter Kalilauge löst und daraus durch Einleiten von Kohlendioxyd wieder völlig ausgefällt werden kann.

0.1355 g Sbst.: 0.2763 g CO₂, 0.0550 g H₂O. — 0.1363 g Sbst.: 24 ccm N (11.5°, 732 mm). — 0.1421 g Sbst.: 0.0598 g AgCl.

C₁₆H₁₆O₂N₅Cl. Ber. C 55.55, H 4.67, N 20.27, Cl 10.26.

Gef. » 55.61, » 4.54, » 20.39, » 10.41.

Die Darstellung des Oxalsäure-mono- $[m$ -oxy-benzaldehyd-hydrazidrazon]- $[2$ -chlor-4-methyl-phenylhydrazon]-säure-{amids} schließt sich eng an diejenige der vorhergehenden Substanz an. Man muß indessen die mit 30 ccm Wasser versetzte klare Lösung zum mindesten 12 Stdn. lang stehen lassen, da das Kondensationsprodukt sich nur langsam ausscheidet.

Nach dem Absaugen wäscht man es mit wenig verdünntem Spirit und krystallisiert es dann zweimal aus je 75 ccm Alkohol um. Es bildet ein bei 234° schmelzendes krystallinisches Pulver Ausbeute 9.2 g = 92 % der Theorie.

Das [Hydrazidin]-carbonsäure-[hydrazidrazon] löst sich besonders leicht in Pyridin, leicht in kaltem Aceton, gut in siedendem Alkohol und Eisessig, schwer in kochendem Benzol, Äther, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff und am wenigsten in Ligroin, ferner, seiner *meta*-ständigen Hydroxylgruppe des Benzaldehyd-Restes wegen, auch mit schwach gelber Farbe in ganz verdünnter Kalilauge. Aus ihr wird es durch Einleiten von Kohlendioxyd wieder ausgefällt. Die amphothere Natur der Verbindung kommt dadurch zum Ausdruck, daß sie sich — im Gegensatz zu Vorstehendem — auch in kalter, verdünnter Salzsäure löst und daraus durch Bicarbonat abgeschieden werden kann. Konz. Salpetersäure zerstört das Molekül unter Oxydation, Nitrierung und Diazobildung. Hier mag darauf hingewiesen werden, daß die oxydative Diazoniumspaltung mittels Chlors auch in wäßrig-salzsaurer Lösung vorgenommen werden kann.

Man muß das Präparat, damit es von der verdünnten Chlorwasserstoffsäure gelöst werde, zuerst mit wenig heißem Alkohol durchfeuchten. Leitet man dann in die klare Solution Chlor ein, so beginnt sofort die Ausscheidung eines bräunlichen Körpers, der sich schmierig zusammenballt. Ist diese Reaktion beendet, so nimmt man das Harz unschwer in Äther auf und hat nun die ganze Arylhydrazon-Gruppe als Diazoniumchlorhydrat in der wäßrigen Lösung.

0.1385 g Sbst.: 0.2825 g CO₂, 0.0548 g H₂O. — 0.1299 g Sbst.: 22.9 ccm N (13°, 739 mm). — 0.1483 g Sbst.: 0.0624 g AgCl.

C₁₆H₁₆O₂N₅Cl. Ber. C 55.55, H 4.67, N 20.27, Cl 10.26.

Gef. » 55.63, » 4.43, » 20.22, » 10.41.

Oxalsäure-mono-[2.5-dichlor-benzaldehyd-hydrazidrazon]-
[2-chlor-4-methyl-phenylhydrazon]-säure-{amid},

[2-Cl-4-CH₃-C₆H₃.NH.N]:C{NH₂} CO [NH.N:CH.C₆H₃Cl₂-2.5].

Von den vorhergehenden Verkuppelungen unterscheidet sich diejenige des Hydrazids (2.4 g) mit 1.9 g 2.5-Dichlorbenzaldehyd in 88 ccm Alkohol dadurch, daß das beim Sieden sofort goldgelb gewordene Gemisch schon nach wenigen Augenblicken das gebildete Hydrazon auszuscheiden beginnt. Innerhalb 10 Minuten ist die Reaktion beendet. Der abgenutzte und mit Alkohol gewaschene Körper ist ohne weiteres rein. Für die Analyse aus großen Mengen siedenden Alkohols umkrystallisiert, bildet er gelbe Prismen, die bei 262° schmelzen. Ausbeute 3.7 g = 93 % der Theorie. Das Hydrazidrazon ist sehr schwer löslich in Alkohol, Äther, Aceton, Benzol, Chloroform, Eisessig und Tetrachlorkohlenstoff, praktisch nicht in Ligroin, gut dagegen in kochendem Pyridin. Durch die beiden Chloratome

im Benzaldehydest ist auch insofern der Charakter der Verbindung stark beeinflußt, als die Basizität der Hydrazidin-(amidrazon)-Gruppe nicht mehr hinreicht, es in verdünnter Säure lösen zu können. Darin suspendiert, wird es trotzdem von Chlor aufgespalten, denn ein Teil der Spaltkörper ist — im scharfen Gegensatz zum Ausgangsmaterial — sehr leicht zu extrahieren, und im wäßrigen Anteil findet man Diazoniumsalz. Vollendeter vollzieht sich die Zerlegung in essigsaurer Suspension. Sowie man sie in Chlor einleitet, färbt sich die Flüssigkeit unter lebhafter Stickstoff-Entwicklung dunkelgelb, während sich gleichzeitig eine entsprechende Menge des Hydrazidrazons löst.

Schließlich erhält man eine schwach hellgelbe Lösung. Die Gasentwicklung hat aufgehört. Verdünnt man, so trübt sich die Flüssigkeit milchig. Dieser Spaltteil läßt sich durch einmaliges Ausschütteln vollkommen extrahieren. Im wasserklaren sauren Rest befindet sich das gebildete Diazosalz in reichlichster Menge, so daß man dicke Niederschläge mit den verschiedensten »Komponenten« erhalten kann. In den äußeren Erscheinungen ändert sich das Bild also häufig.

Verdünnte Natronlauge ist auf das »Hydrazidrazon« ohne Einwirkung.

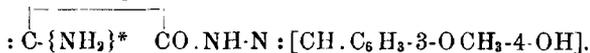
Rauchende Salpetersäure zerstört es — im Sinne voranstehender Erörterungen — tiefgreifend.

0.1550 g Sbst.: 0.2737 g CO₂, 0.0481 g H₂O. — 0.1486 g Sbst.: 22.5 ccm N (13.5°, 747 mm). — 0.1537 g Sbst.: 0.1669 g AgCl.

C₁₆H₁₄ON₅Cl₃. Ber. C 48.18, H 3.54, N 17.58, Cl 26.69.

Gef. » 48.16, » 3.47, » 17.52, » 26.86.

*Oxalsäuremono- $\left[\begin{array}{l} p\text{-oxy-}m\text{-methoxy-benzaldehydrazidra-} \\ \text{zon} \end{array} \right]$ - $\left[\begin{array}{l} 2\text{-chlor-4-methyl-phenylhydrazon} \end{array} \right]$ -säure-{amid},
[2-Cl-4-CH₃-C₆H₃.NH:N]



Das aus 2.4 g Hydrazid und 1.6 g Vanillin in alkoholischer Lösung durch Kochen am Rückflußkühler gebildete Kondensationsprodukt wird durch Wasser ausgefällt, abgesaugt, mit verdünntem Sprit gewaschen und an der Luft getrocknet. Man krystallisiert das Rohprodukt aus einem Gemisch von 120 ccm Alkohol mit 25 ccm Wasser um: Weiße Nadelchen, die bei 215° schmelzen. Ausbeute 2.9 g = 77 % der Theorie.

Das Hydrazidrazon löst sich ungemein leicht in Pyridin, sehr leicht in kaltem Aceton, leicht in siedendem absolutem Alkohol und Eisessig, schwer in Äther, Benzol, Chloroform und Tetrachlorkohlen-

stoff, unschwer in verdünnter Lauge, aus der es durch Kohlendioxyd wieder abgeschieden wird. Seiner amphoteren Natur entsprechend, wird es von konz. Schwefelsäure gelb aufgenommen, beim Verdünnen nicht abgeschieden. Kaliumnitritzusatz erzeugt sofort eine milchige Trübung.

Sein Verhalten gegen Chlor ist das für diese besondere Gruppe chemischer Verbindungen typische: Dunkelgelbfärbung unter N-Entwicklung, dann Hellerwerden und Diazoniumsalzspaltung. Die Nebenprodukte sind in diesem Falle in dem sauren, wäßrigen Anteil so leicht löslich, daß man ihn nur durch mehrmaliges Ausziehen mit Äther völlig entfärben kann.

0.1457 g Sbst.: 0.2902 g CO₂, 0.0607 g H₂O. — 0.1416 g Sbst.: 2.3 ccm N (14°, 746 mm). — 0.1502 g Sbst.: 0.0576 g AgCl.

C₁₇H₁₈O₃N₅Cl. Ber. C 54.31, H 4.83, N 18.65, Cl 9.44.
Gef. » 54.32, » 4.66, » 18.73, » 9.49.

Oxalsäure-mono-[acetophenon-hydrazidrazon]-[2-chlor-4-methyl-phenylhydrazon]-säure-{amid},

[2-Cl-4-CH₃-C₆H₃.NH-N]: C-{NH₂} .CO.NH.N : [C(CH₃).C₆H₅].

Während sich die vorgenannten Aldehyde mit unserem Amidrazon-carbonsäurehydrazid unschwer verkuppeln lassen, muß man molekulare Mengen des letzteren (2.4 g) mit 1.4 g Acetophenon schon 15 Stdn. am Rückflußkühler mit 88 ccm Alkohol kochen, bis die Reaktion beendet ist. Beim Erkalten scheidet sich dann eine mißfarbige, krystallinische Masse aus, die dreimal aus je 250 ccm Alkohol umkrystallisiert wurde. So erhält man lange filzige Nadeln vom Schmp. 229°. Ausbeute 2.8 g = 82 % der Theorie.

Das Ketohydrazidrazon löst sich sehr leicht in Pyridin, leicht in heißem Eisessig und in kochendem Aceton, gut in siedendem Chloroform, etwas schwieriger in Alkohol und Benzol, schwer in Äther, Tetrachlorkohlenstoff und schlecht in Ligroin. Charakteristisch ist sein Verhalten gegen konz. Salzsäure. Es löst sich darin in der Kälte zunächst mit schwach-gelblicher Farbe auf, und dann erstarrt das Ganze unter geringer Wärmeentwicklung zu dem krystallinischen Brei eines salzsauren Salzes. Gleichzeitig tritt der charakteristische Geruch nach Acetophenon auf. Verdünnt man mit Wasser, so erhält man eine fast klare Lösung, der man mit Leichtigkeit das Keton durch Äther entziehen kann. Zur Identifizierung wurde es isoliert und in sein bei 105° schmelzendes Phenylhydrazon, CH₃.C₆H₅.C : [N.NH.C₆H₅], übergeführt. Übersättigt man die saure Lösung mit Soda, so scheidet sich das Oxalsäuremonohydratid-[2-chlor-

4-methyl-phenylhydrazon]-säure-{amid} aus. Abfiltriert und gewaschen, schmilzt es ohne weiteres bei 197° unter Zersetzung, anstatt bei 199°. Es reduziert schon in der Kälte ammoniakalische Silbersalzlösungen. Die Spaltung des »Keto-hydrazidrazons« verläuft also glatt und bildet einen weiteren Beweis für seinen molekularen Bau.

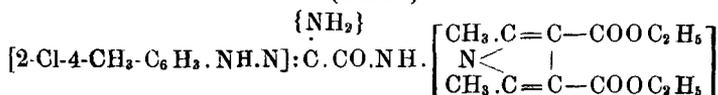
Der Abbau mittels Chlors in eisessigsaurer Suspension zeigt auch für diese neue Gruppe von Verbindungen das typische Verhalten. Zuerst dunklere Färbung unter Stickstoff-Entwicklung: I. Bülow'sche Reaktion auf die Keto- und Aldehydrazone der Carbonsäurehydrazide, dann II. Bülow'sche Reaktion auf die Arylhydrazone: Oxydative Spaltung unter Diazoniumsalzbildung. Letzteres gibt in salzsaurer Lösung mit 1-Naphthylamin die charakteristische rotviolette Kombination, welche auf Papier gegossen und mit Soda betupft in braun umschlägt.

0.1364 g Sbst.: 0.2961 g CO₂, 0.0651 g H₂O. — 0.1270 g Sbst.: 22.4 ccm N (14.5°, 747 mm). — 0.1342 g Sbst.: 0.0530 g AgCl.

C₁₇H₁₈ON₅Cl. Ber. C 59.36, H 5.28, N 20.38, Cl 10.32.

Gef. » 59.21, » 5.34, » 20.33, » 10.56.

Oxalsäuremono-[N-2.5-dimethyl-pyrrol-dicarbon-säure-ester]-amid-[2-chlor-4-methyl-phenylhydrazon]-säure-{amid}.



3.6 g Amidrazon-carbonsäurehydrazid werden in 142 ccm Alkohol mit 4 g Diacetbernsteinsäureester 14 Stdn. am Rückflußkühler gekocht. Beim Erkalten scheiden sich schöne, große, schwach gelbliche, schwere Krystalle ab. Abgesaugt und mit Alkohol gewaschen, wiegt diese erste Menge 5.1 g. Von der Mutterlauge destilliert man 62 ccm ab. Aus der eingeengten Flüssigkeit fallen dann noch weitere 1.1 g aus. I wird einmal aus 160 ccm, II dreimal aus je 40 ccm Alkohol umkrystallisiert. Man erhält den neuen »Hydrazidin-Pyrrolabkömmling« so in fast farblosen Rhomboedern. Schmp. 228°.

Er ist in Pyridin sehr leicht löslich, leicht in siedendem Aceton, gut in heißem Eisessig, schwieriger in Alkohol, Benzol und Chloroform, schwer in Äther, Tetrachlorkohlenstoff und recht schlecht in Ligroin. Aus seiner schwach gelben, kalten, konzentriert-schwefelsauren Lösung wird er durch Wasser wieder ausgeschieden. Rauchende Salpetersäure zerstört ihn. Aus den Spaltprodukten läßt sich — nach beschriebener Methode — Diazoniumsalzlösung isolieren.

15-proz. Natronlauge wirkt bei kurzem Kochen nicht auf ihn ein. Die Chlor-Spaltung in eisessigsaurer Suspension zeigt, der neuen Gruppe von Amidrazoncarbonsäurehydrazid-Abkömmlingen entsprechend, ein verändertes Gepräge. Bei fortschreitender Halogenzufuhr löst sich die Substanz ohne die allergeringste Stickstoffentwicklung. Die zum Schluß entstandene klare Lösung ist nur ganz schwach gelblich gefärbt. Verdünnt man sie mit Wasser, so scheidet sich zunächst ein helles Öl aus, das sich beim Schütteln zu einem weichen, später erhärtenden Kuchen zusammenballt. Seine Mutterlauge ist klar. Um sie von geringen schneeweißen Flocken zu säubern, wird sie ausgeäthert. Im sauren wäßrigen Anteil befindet sich das aus der Arylhydrazongruppe des Amidrazons gebildete Diazoniumsalz.

Das zweite, wie oben abgesehiedene Spaltstück mit dem Pyrrolkern wurde aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert.

Das Oxalsäuremono-[N-2.5-dimethyl-pyrrol-dicarbon säureester]-amid-[2-chlor-4-methyl-phenylhydrazon]-säure-{amid} löst sich beim Verreiben unschwer in konz. Salzsäure, ohne daß sich daraus später ein Chlorhydrat abscheidet. Hinzufügen von wenig Wasser genügt, um den unveränderten Körper wieder rein weiß abzuscheiden.

0.1375 g Sbst.: 0.2733 g CO₂, 0.0677 g H₂O. — 0.1805 g Sbst.: 17.7 ccm N (15°, 732 mm). — 0.1494 g Sbst.: 0.0468 g AgCl.

C₂₁H₂₆O₅N₅Cl. Ber. C 54.34, H 5.65, N 15.11, Cl 7.65.
Gef. » 54.21, » 5.51, » 15.28, » 7.75.

79. Hermann Sallinger: Über die angeblichen diastatischen Eigenschaften des Formaldehyds.

[Aus dem Gärungschemischen Laboratorium der Techn. Hochschule München.]

(Eingegangen am 1. Februar 1919.)

Die Annahme Gertrud Wokers¹⁾, der Formaldehyd besitze diastatische Kraft, ist von W. v. Kaufmann²⁾ durch Versuche von großer Beweiskraft widerlegt worden.

Nachdem darauf Gertrud Woker in einer Erwiderung³⁾ ihren Befund aufrecht erhalten und den Versuchen W. v. Kaufmanns jede Beweiskraft abgesprochen hat, sollen hier neue Versuche mitgeteilt werden, welche geeignet sind, die Ergebnisse W. v. Kaufmanns zu bestätigen und einwandfrei nachzuweisen, daß der Formaldehyd keinerlei diastatische Eigenschaften besitzt.

¹⁾ B. 49, 2311 [1916]. ²⁾ B. 50, 198 [1917]. ³⁾ B. 50, 679 [1917].