

% Ammoniak	Fällungs- und Oxydations-Temperatur	Oxydationszeit in Minuten	Berechn. Menge S in g	Endprodukte in % des berechneten Schwefels	
				Schwefel	Thiosulfat
2	6—9°	80	2.4	83	9.5
2	90° gefällt 65° oxydiert	80	1.0	8.5	51
2	90° gefällt 16° oxydiert	300	1.0	14.6	18
10	20°	40	2.39	0.7	91

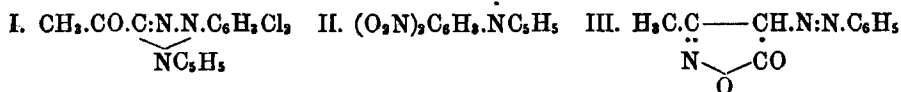
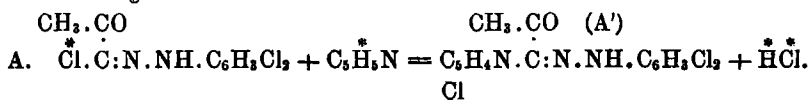
Es konnte festgestellt werden, daß neben Schwefel, Thiosulfat und Sulfat auch je nach den Bedingungen Polythionat entsteht, ferner daß ein Gehalt an Thiosulfat einen beträchtlichen Einfluß ausübt, dagegen war zwischen einem sofort nach der Fällung oxydierten und einem erst nach 48 Stdn. oxydierten Nickelsulfid kein nennenswerter Unterschied festzustellen, wodurch sich das Verhalten des Nickelsulfids von dem des Kupfersulfids grundsätzlich unterscheidet.

113. C. Bülow und F. Seidel: Über die Einwirkung von Pyridin auf Hydrazon-säure-chloride.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 2. Februar 1924.)

Bei Lösungsversuchen fanden Bülow und Neber¹⁾, daß sich Brenztrauben-[2,4-dichlor-phenylhydrazon-säure]-chlorid mit Pyridin zu einer carminroten, krystallinischen Substanz umsetzt. Wir sind dieser Beobachtung nachgegangen und konnten feststellen, daß es sich um einen Körper der Bruttoformel $C_{14}H_{11}ON_3Cl_2$ handelt. Die Reaktion verläuft nach Gleichung A:



Die angenommene Konstitution A' bedurfte einer Stütze; denn es konnte für den Körper auch die Formel I in Betracht gezogen werden.

5.0 g Brenztrauben-[2,4-dichlor-phenylhydrazon-säure]-chlorid werden am Rückflußkühler in 15 ccm Pyridin im gelinden Sieden erhalten. Die Lösung der Substanz erfolgt beim Erwärmen sofort unter Rotfärbung. In die noch heiße Lösung gibt man noch 10 ccm Alkohol und läßt erkalten. So erhält man eine reichliche, krystallinische, dunkelrote Abscheidung. Sie wird abgesaugt, mit wenig eiskaltem Sprit gewaschen und aus verhältnismäßig viel Alkohol umkrystallisiert: feine, verfilzte, carminrote Nadelchen. Ausbeute 2.0 g, Schmp. 186°. (Bülow und Neber²⁾ geben Schmp. 168° an, was auf einem Schreibfehler beruht.) Der Pyridinkörper löst sich leicht in Pyridin, schwerer in Alkohol und Aceton, sehr wenig in Benzol, jedoch

¹⁾ B. 46, 2374 [1913].

²⁾ B. 46, 2374—2375 [1913].

immer mit tieferer Farbe, in Eisessig mit gelber Farbe. Er ist stark basisch. Seine rote Lösung in neutral reagierenden, organischen Solvenzien schlägt durch Zugabe von Säuren nach gelb um und wird durch Basen wieder rot.

0.1054 g Sbst.: 0.2118 g CO₂, 0.0353 g H₂O. — 0.0852 g Sbst.: 10.5 ccm N (19°, 742 mm).
— 0.0955 g Sbst.: 0.0875 g AgCl.

C₁₄H₁₁ON₃Cl₂ (308.04). Ber. C 54.54, H 3.60, N 13.68, Cl 23.02.

Gef. » 54.82, » 3.73, » 13.86, » 22.67.

Darnach ist C₁₄H₁₁ON₃Cl₂ keine Additionsverbindung an Pyridin, wie etwa die Wechselwirkung von 1.2.4-Chlor-dinitro-benzol mit Pyridin, wobei Dinitro-phenyl-pyridinchlorid³⁾ (II) entsteht. Das beweist sehr deutlich die Salzsäure-Abspaltung. Die Eigenschaften unseres neuen Pyridinkörpers erinnern an die Klasse der Pyridinfarbstoffe, die Th. Zincke⁴⁾ und W. König⁵⁾ auf zwei verschiedenen Wegen und unabhängig voneinander entdeckten. Er entfernt sich indessen dadurch ersichtlich von ihnen, daß wir ein salzsaures Salz herzustellen vermochten und mit Platin- und Goldchlorid schön krystallisierende, gelbe Körper erhielten.

0.4 g der »Base« (A') werden im Erlenmeyer-Kölbchen in 35 ccm Äther suspendiert und bei Zimmertemperatur 1 Stde langsam trocknes Salzsäuregas in die Flüssigkeit eingeleitet. Ohne sich zu lösen, wird die Substanz rasch gelb. Sie wird dann abgesaugt, mit Äther gewaschen und ergibt in quantitativer Ausbeute einen Körper vom Schmp. 168°, der ohne weiteres lufttrocken analysiert wurde. Das salzsaure Salz löst sich sehr leicht in Wasser, gut in Äthyl- und Methylalkohol, schlechter in Aceton und überhaupt nicht in Äther und Ligroin. Die gelben Lösungen werden schon durch wenig Ammoniakgas rot; aus konzentrierteren Lösungen läßt sich durch Ammoniak die rote Base ausfällen. Die Analysenzahlen deuten einwandfrei darauf, daß keine Aufspaltung des Pyridinkernes unter Stickstoff-Verlust (wie bei den Pyridinfarbstoffen) vorliegt, sondern daß die Substanz zweifelsfrei das salzsaure Salz der vorher beschriebenen Base ist. Gibt man zu seiner wäßrigen Lösung Gold- oder Platinchlorid, so erhält man schöne, hellgelbe, gut krystallisierte Additionsprodukte, die sich indessen beim Kochen der Lösung unter vorherigem Schmelzen zersetzen (Hydrazongruppe!).

0.0845 g Sbst.: 9.2 ccm N (24°, 737 mm).

C₁₄H₁₂ON₃Cl₃ (344.5). Ber. N 12.20. Gef. N 12.04.

Wir müssen demnach annehmen, daß der basische Pyridin-Stickstoff die Salzbildung bedingt. Daraus folgt rückläufig, daß der freien Base die angegebene Formel A' zukommt, daß also das *para*-H-Atom des Pyridins bei diesen Reaktionen durch den [Hydrazon]-säure-Rest substituiert ist.

Mit der Feststellung obiger Tatsachen war zugleich eine Frage beantwortet, die Bülow und Memminger⁶⁾ noch offen ließen. Bülow und Hecking⁷⁾ hatten schon vorher bei der Einwirkung von Brom auf 3-Methyl-[4-anilin-azo]-isoxazonon (III) eine Substanz von der Bruttoformel C₉H₇ON₂Br₅ erhalten, die sich dann später als identisch erwies mit dem Bromierungsprodukt des [Anilin-azo]-acetessigesters. Bülow und Memminger fanden dann, daß es sich mit

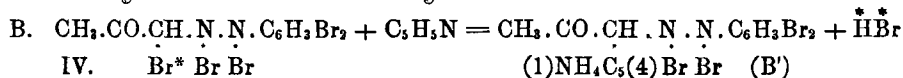
³⁾ Von Gerichten, B. 32, 2571 [1899]; Spiegel, B. 32, 2834 [1899], 31, 3021 [1901].

⁴⁾ A. 330, 361, 333, 296, 338, 107, 339, 139; B. 38, 3824 [1905].

⁵⁾ J. pr. [2] 69, 105, 70, 19. ⁶⁾ Memminger, Dissertat., Tübingen 1910, S. 63.

⁷⁾ Hecking, Dissertat., Tübingen 1913, S. 47.

carminroter Farbe in Pyridin löst und einen krystallisierenden Körper liefert. Wir isolierten ihn neuerdings als schöne, zinnoberrote, glitzernde, reine Substanz und konnten durch die Analyse beweisen, daß sich die Umsetzung im Sinne der Gleichung B vollzieht.



Die Herstellung des Pentabromabkömmlings (IV) von [Anilino-azo]-acetessigester geschieht nach den Angaben von A. Hecking⁷⁾ oder K. Memminger⁶⁾.

5.0 g des »Bromkörpers« $\text{C}_9\text{H}_7\text{ON}_2\text{Br}_5$ werden bei Zimmertemperatur in 15 ccm Pyridin gelöst. Nach 4-stdg. Stehen hat sich eine dichte Menge roter, glitzernder Nadelchen abgesetzt. Zur vollständigen Ausscheidung werden 20 ccm Methylalkohol zugefügt. Man läßt die Flüssigkeit 7 Stdn. verkorkt stehen. Die gefällte Substanz wird abgesaugt, mit wenig eiskaltem Sprit gewaschen, getrocknet und aus verhältnismäßig viel Alkohol umkrystallisiert. Ausbeute 2.5 g, Schmp. 162°. Sie löst sich in Pyridin, schlechter in Äthyl- und Methylalkohol und Aceton, nur sehr schwer in Äther und Ligroin. Von Eisessig wird sie gelb aufgenommen, ebenso werden die roten Lösungen durch Säure-Zusatz und umgekehrt: durch Überschuß an Alkalien wieder rot.

0.1297 g Sbst.: 0.1435 g CO_2 , 0.0214 g H_2O . — 0.1267 g Sbst.: 8.5 ccm N (15°, 734 mm). — 0.1415 g Sbst.: 0.1907 g Ag Br.

$\text{C}_{14}\text{H}_9\text{ON}_3\text{Br}_4$ (554.78). Ber. C 30.28, H 1.63, N 7.57, Br 57.62.

Gef. » 30.18, » 1.84, » 7.65, » 57.35.

Hier besteht also ein völliger Parallelismus mit der Einwirkung von Pyridin auf das Brenztrauben-[2.4-dichlor-phenylhydrazonsäure]-chlorid. Die Übereinstimmung findet sich auch in der Darstellung und in den Eigenschaften des salzsauren Salzes wieder.

1.0 g analysenreine Substanz des »Pyridin-brom-Körpers« (B') vom [Anilin-azo]-acetessigester wird in 25 ccm Äther suspendiert. Unter Bewegung des Kölbchens, auf das ein Rückflußkühler aufgesetzt ist, leitet man 45 Min. in mäßigem Strome gut getrockneten Chlorwasserstoff ein. Das rote Ausgangsmaterial wird langsam gelb, aber auch etwas klebrig, weshalb man für feinste Verteilung der in trockenem Äther fast unlöslichen Verbindung besorgt sein muß. Das gelbe Salz wird abgesaugt, mit Aceton gewaschen und im evakuierten Exsiccator getrocknet. Ausbeute 0.6 g, Schmp. 159—160°. Es ist analysenrein, wird aber nach 1—2 Tagen im Exsiccator bereits oberflächlich braun, ist schwer löslich in Äther und Aceton, gut in Alkohol und Eisessig. Bei Berührung mit Wasser (hydrolytische Spaltung!), deutlicher noch mit Ammoniak, färbt er sich wieder rot.

0.1724 g Sbst.: 11.25 ccm N (20°, 730 mm).

$\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{ON}_3\text{ClBr}_4$ (591.25). Ber. N 7.10. Gef. N 7.28.

Eine Reduktion des »Pyridin-brom-Körpers« (B') beansprucht besondere Beachtung; denn sie unterscheidet sich in ihren Ergebnissen wesentlich von den Reduktionsversuchen, über die Hecking und Memminger berichteten. Hecking reduzierte ihn mit Zinkstaub und Eisessig und bekam je nach Art der Versuchsbedingungen Körper von verschiedenen Schmelzpunkten. Es ist wahrscheinlich, daß Hecking, ohne es selbst zu wissen, u. a. *p*-Monobrom-acetanilid erhalten hatte; denn er gibt für eine in weißen Nadelchen krystallisierende Sub-

6) und 7) siehe S. 630.

fahrungen unserer Arbeit auf diese ältere Substanz, so muß man die Reaktion im gleichen Sinne deuten.

Man gewinnt dementsprechend einen Körper von der Bruttoformel $C_{15}H_{13}ON_3Br_4$, für welchen sich die folgenden Prozentzahlen errechnen: C 31.54, H 2.29, N 7.36, Br 56.00. Der Vergleich seiner Analysenzahlen, abgesehen von dem Stickstoff-Werte, mit den theoretischen Prozentzahlen zeigt vollste Übereinstimmung, so daß die von uns aufgestellte Konstitutionsformel die richtige sein muß.

Endlich konnten wir bei einer weiteren Untersuchung des α -Chlor- α -[2.4-dichlor-phenylhydrazon]-glyoxylsäure-esters¹⁰⁾, $Cl \cdot C(COO C_2H_5) : N.NH \cdot C_6H_3Cl_2$, feststellen, daß die Einwirkung von Pyridin auf ihn ganz analog verläuft.

Kocht man 1 g α -Chlor- α -[2.4-dichlor-phenylhydrazon]-glyoxylsäure-ester in einer Mischung von 3ccm Pyridin mit 5ccm Methylalkohol 1 Stde. am Rückflußkühler, so färbt sich die Lösung tiefrot. Es empfiehlt sich, sie bei 40—50° einzutrocknen, bis alles überschüssige Pyridin restlos entfernt ist. Der Trockenrückstand ist relativ spröde. Er wird wiederholt aus destilliertem Wasser umkrystallisiert und besitzt dann eine zarte, gelbe Farbe. Im Capillarrohr wird der Körper bei 130° langsam schwarz, um bei 142° scharf zu schmelzen. Es ist ein Salz entstanden; denn seine neutrale, gelbe, wäßrige Lösung schlägt bei Zusatz von Soda und Ammoniak nach Rot um, während sich zugleich die Base abscheidet, die durch Säuren wieder gelöst wird. Von Pyridin wird die Verbindung besonders leicht mit roter Farbe aufgenommen, gut von Methyl- und Äthylalkohol. Konz. Schwefelsäure löst sie gelb. Gegen Salpetersäure ist sie relativ beständig, während rauchende Salpetersäure das Molekül zerstört und schließlich zu Oxalsäure oxydiert.

0.1075, 0.1199 g Sbst.: 0.1778, 0.1975 g CO_2 , 0.0354, 0.0393 g H_2O . — 0.1099 g Sbst.: 11.1 ccm N (20°, 726 mm). — 0.0874 g Sbst.: 0.0976 g AgCl.

$C_{15}H_{14}O_2N_3Cl_3 + H_2O$ (392.59). Ber. C 45.85, H 4.10, N 10.71, Cl 27.09.
Gef. » 45.12, 44.94, » 3.68, 3.66, » 11.20, » 27.63.

114. J. Marcusson und F. Böttger: Die Zusammensetzung des Melens.

[Aus d. Staatl. Materialprüfungsamt Berlin-Dahlem.]
(Eingegangen am 23. Februar 1924.)

Das von Pictet und Bouvier¹⁾ in der Steinkohle, im Vakuum-Teer, im galizischen Paraffin und im Destillat des Bienenwachses aufgefundenene Melen wird von den genannten Forschern als ein festes Naphthen $C_{50}H_{80}$ angesprochen. Es hat bei 25° das spez. Gew. 0.9128, bei 65° 0.7931, und schmilzt bei 62—63°. Von Kaliumpermanganat wird es weder in saurer, noch in alkalischer Lösung bei Zimmerwärme angegriffen, ebensowenig beim Kochen mit konz. Schwefel- oder Salpetersäure. Das Molekulargewicht wurde in Benzol-Lösung zu 408 ermittelt.

Gegen die angenommene Konstitution hat der eine von uns schon früher geltend gemacht²⁾, daß der cyclische Charakter des Melens nicht

¹⁰⁾ B. 45, 3732 [1912].

¹⁾ B. 48, 930 [1915].

²⁾ Ch. Z. 39, 616 [1915].