

360. M. Busch und W. Renner: Über die Methyl-phenyl-hydrazone der Glyoxylsäure und deren Methylester.

[Aus d. Institut für angew. Chemie d. Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 26. Oktober 1933.)

In einer eingehenden Untersuchung über Glyoxylsäure-hydrazone¹⁾ wurde s. Zt. mitgeteilt, daß die Methyl-phenyl-hydrazone der genannten Säure, wie auch deren Ester nur in einer Form gewonnen werden konnten, während aus primären Hydrazinen unter bestimmten Bedingungen je zwei isomere Hydrazone entstehen. Von der Redaktion des Beilstein-Ergänzungswerkes werden wir jetzt darauf aufmerksam gemacht, daß Hans Meyer²⁾ ein Methyl-phenyl-hydranon des Glyoxylsäure-methylesters beschrieben hat, das bei 159–160° schmilzt, während in der eingangs zitierten Abhandlung (S. 29) für den Methylester ein Schmp. von 61–62° angegeben wird. Da hier möglicherweise die gesuchten stereoisomeren Hydrazone vorlagen, lag uns natürlich daran, die beiden Hydrazonester mit einander zu vergleichen, um so eine Klärung der Unstimmigkeit herbeizuführen.

Bei der neuerdings aufgenommenen Untersuchung konnten wir nun bald feststellen, daß H. Meyer gar nicht das Hydranon des Esters, sondern das der Säure in Händen gehabt hat; das von ihm beschriebene Hydranon erwies sich identisch mit dem Glyoxylsäure-Methyl-phenyl-hydranon von Busch, Achterfeldt und Seufert³⁾. Wir haben dieses Hydranon jetzt auch direkt aus Glyoxylsäure und *asymm.* Methyl-phenyl-hydrazin in essigsaurer wäßriger Lösung bereitet. Das Hydranon fällt beim Zusammengeben der wäßrigen Lösungen der Komponenten sofort als weißer Niederschlag aus, der beim Umkrystallisieren aus Alkohol die von Meyer erwähnten glänzenden, farblosen Blättchen liefert. Das Produkt löst sich spielend in verd. Ammoniak — der Methylester ist natürlich unlöslich — und schmilzt in reinem Zustand etwas höher als Meyer angibt, d. h., wie wir früher fanden, bei 165–167° unt. Zers. Auffallen mag allerdings, daß Meyer bei einer OCH₃-Bestimmung die dem Methylester entsprechenden Zahlen findet; hier dürfte der Autor einer Täuschung anheimgefallen sein⁴⁾.

Allem Anschein nach enthielt die von Meyer bei seinen Versuchen verwendete wäßrige Lösung nicht den Methylester, sondern die Glyoxylsäure selbst. Dafür spricht auch, daß das l. c. von Meyer beschriebene *p*-Nitrophenyl-hydranon des Glyoxylsäure-methylesters in Wirklichkeit das Hydranon der Säure ist. Letzteres fällt sofort als gelber Niederschlag aus, wenn man die wäßrige Lösung der Glyoxylsäure mit einer verd. essigsauren Lösung von *p*-Nitrophenyl-hydrazin versetzt. Durch Umkrystallisieren aus Methylalkohol erhält man gelbe, zu Drusen vereinigte Nadelchen, die keinen scharfen Schmelzpunkt zeigen. Meyer gibt an, daß die Substanz bei 170–180° verkohlt; unser Präparat wurde über 170° dunkelrot bis schwarz und zersetzte sich schließlich über 260° unter Aufschäumen. Die Substanz löst sich spielend in Ammoniak und Ammoniumcarbonat; von

¹⁾ Busch, Achterfeldt u. Seufert, Journ. prakt. Chem. [2] **92**, 1.

²⁾ B. **37**, 3592 [1904].

³⁾ Journ. prakt. Chem. [2] **92**, 23.

⁴⁾ vergl. Busch, B. **35**, 1565 [1902].

Aceton wird sie ziemlich leicht aufgenommen, von Alkohol und Wasser erst bei Siedetemperatur; kaum löslich in Benzol und Chloroform.

Meyer erhielt bei der N-Bestimmung einen Wert, der dem Methyl ester entspricht. Wir fanden bei einer Kontrollbestimmung ebenfalls weniger Stickstoff als die Säure verlangt, konnten aber feststellen, daß die in sehr feinen, verfilzten Nadelchen anfallende Substanz das Lösungsmittel auffallend fest adsorbiert. Eine im Toluol-Bade bis zur Gewichtskonstanz erhitzte Probe ergab den für die Säure berechneten Wert:

3.442 mg Sbst.: 0.611 ccm N (17°, 736 mm).

$C_8H_7O_4N_3$. Ber. N 20.09. Gef. N 20.24.

361. P. Petrenko-Kritschenko:

Über das Gesetz der Periodizität, IX. Mitteil.¹⁾: Zur Konstitution der Triaryl-methyl-Verbindungen.

(Eingegangen am 16. Oktober 1933.)

Von A. Hantzsch und A. Burawoy²⁾ werden meine Einwände gegen ihre Theorie als „gegenstandslos“ und „unhaltbar“ qualifiziert. Wir wollen nun sehen, in welchem Maße diese Charakteristik den Tatsachen entspricht.

1. Mein Versuch, auf die fallengelassene Formel von Rosenstiehl in neuem Lichte aufmerksam zu machen, wird bemängelt. Diese Formel sei ester-artig und entspreche daher den Eigenschaften der Farbstoffe nicht. Die Bezeichnung „ester-artig“ stammt von Rosenstiehl selbst und wird von vielen Autoren angenommen, ist aber wohl kaum richtig, denn in dieser Bezeichnung wird der längst bekannte starke Einfluß der Anhäufung von *p*-Substituenten unberücksichtigt gelassen. Von den quantitativen Bestimmungen auf diesem Gebiet sind das Potenzen-Gesetz von Baeyer und die Arbeiten von N. Menschutkin³⁾ beachtenswert; nach diesen verwandeln 2 oder 3 Aminogruppen das Chlorhydrat der Triaryl-methan-Verbindung in ein typisches Salz.

2. Meines Erachtens läßt sich die Valenz-Isomerie nicht experimentell im solvatisierten Zustand begründen, da wir nämlich nicht wissen, was in diesen Lösungen wirklich vorhanden ist. Nach N. Menschutkins⁴⁾ Versuchen erfährt die Geschwindigkeit ein und derselben Reaktion vom Hexan über eine Reihe anderer Lösungsmittel bis zum Acetophenon eine Beschleunigung um das 720-fache. Die Aktivität ist eine sehr wichtige, der Färbung nahestehende Eigenschaft der organischen Verbindungen. Sollten wir es in allen diesen Lösungen mit Isomeren zu tun haben? Nach wie vor halte ich die Valenz-Isomerie für unbegründet.

3. Von den Verfassern werden alle Hypothesen, die gleiche Funktionen der Peripherie-Reste voraussetzen, kritisiert und verworfen, da diese angeblich weder die Färbung, noch die Absorptionsgesetze zu erklären imstande sind. Plausibel sei lediglich die den Unterschied der Funktionen annehmende Theorie. Ich habe mich für eine andere Vorstellung erklärt: „Der gegenseitige Einfluß dieser Gruppen wirkt sich in verschiedenen Verbindungen

¹⁾ VIII. Mitteil.: B. **66**, 1049 [1933].

²⁾ B. **66**, 1435 [1933].

³⁾ Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **34**, 417--422 [1902].

⁴⁾ Ztschr. physikal. Chem. **6**, 41.