

Anonyme. Journal für praktische Chemie...1834 (I)-. 1915 . 8. Juli-22. Dez..

1/ Les contenus accessibles sur le site Gallica sont pour la plupart des reproductions numériques d'oeuvres tombées dans le domaine public provenant des collections de la BnF. Leur réutilisation s'inscrit dans le cadre de la loi n°78-753 du 17 juillet 1978 :

*La réutilisation non commerciale de ces contenus est libre et gratuite dans le respect de la législation en vigueur et notamment du maintien de la mention de source.

*La réutilisation commerciale de ces contenus est payante et fait l'objet d'une licence. Est entendue par réutilisation commerciale la revente de contenus sous forme de produits élaborés ou de fourniture de service.

Cliquer [ici](#) pour accéder aux tarifs et à la licence

2/ Les contenus de Gallica sont la propriété de la BnF au sens de l'article L.2112-1 du code général de la propriété des personnes publiques.

3/ Quelques contenus sont soumis à un régime de réutilisation particulier. Il s'agit :

*des reproductions de documents protégés par un droit d'auteur appartenant à un tiers. Ces documents ne peuvent être réutilisés sauf dans le cadre de la copie privée sans l'autorisation préalable du titulaire des droits.

*des reproductions de documents conservés dans les bibliothèques ou autres institutions partenaires. Ceux-ci sont signalés par la mention Source Gallica.BnF.fr / Bibliothèque municipale de ... (ou autre partenaire). L'utilisateur est invité à s'informer auprès de ces bibliothèques de leurs conditions de réutilisation.

4/ Gallica constitue une base de données, dont la BnF est producteur, protégée au sens des articles L341-1 et suivants du code de la propriété intellectuelle.

5/ Les présentes conditions d'utilisation des contenus de Gallica sont régies par la loi française. En cas de réutilisation prévue par un autre pays, il appartient à chaque utilisateur de vérifier la conformité de son projet avec le droit de ce pays.

6/ L'utilisateur s'engage à respecter les présentes conditions d'utilisation ainsi que la législation en vigueur, notamment en matière de propriété intellectuelle. En cas de non respect de ces dispositions, il est notamment passible d'une amende prévue par la loi du 17 juillet 1978.

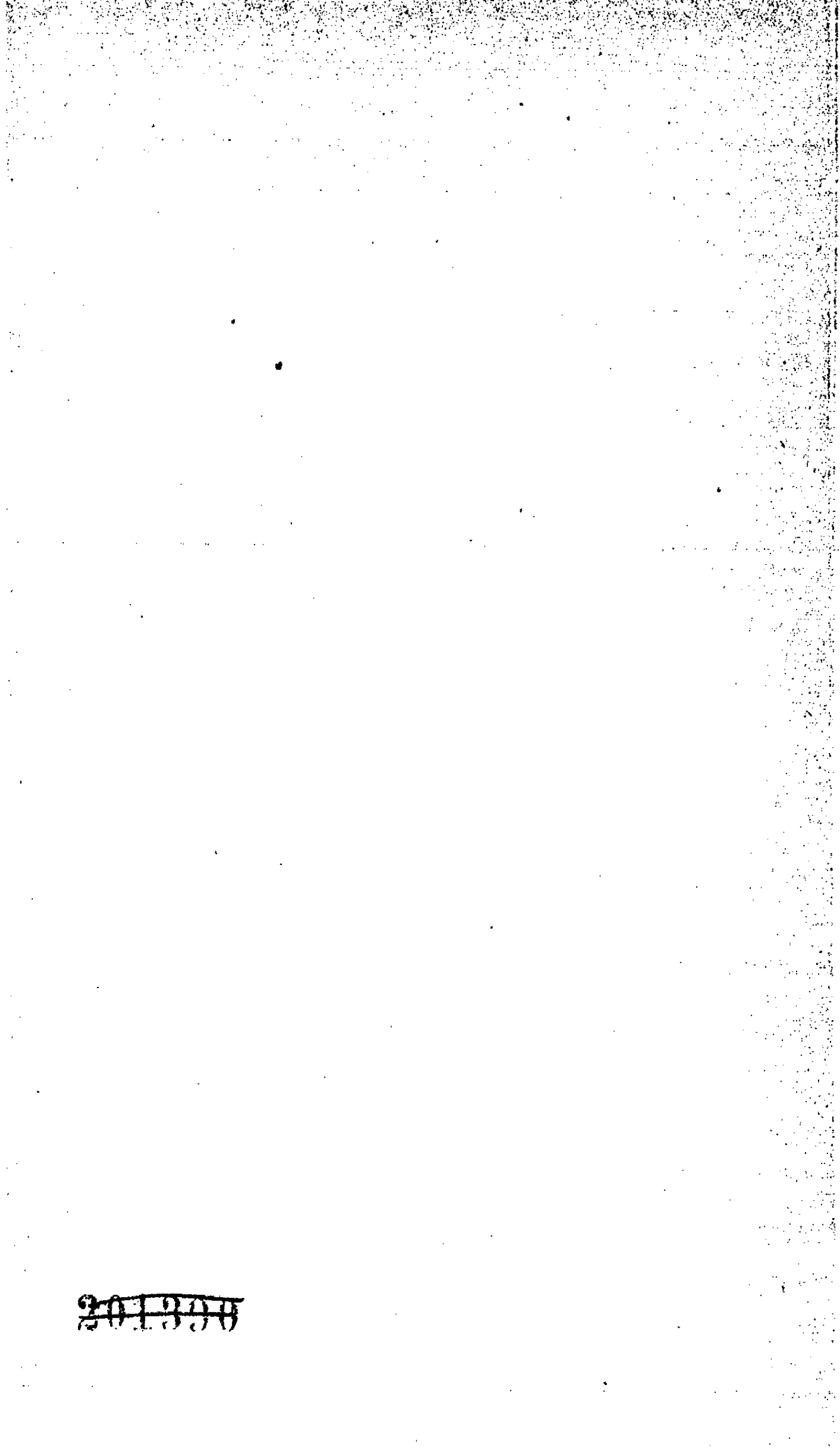
7/ Pour obtenir un document de Gallica en haute définition, contacter reutilisation@bnf.fr.

***Journal für praktische
Chemie***

Tome 92

Volume 61

***Berlin* 1915**



~~201330~~

JOURNAL
VON
PRAKTISCHE
CHEMIE

GEGRÜNDET

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN.

BAND 200.



LEIPZIG, 1915.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIOUS BARTH.



CPm 127

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

NEUE FOLGE

HERAUSGEBEN

VON

ERNST VON MEYER.

BAND 92.



LEIPZIG, 1915.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

**Wiederabdruck der im Journal für praktische Chemie veröffentlichten
Abhandlungen ohne vorherige Genehmigung ist nicht gestattet.**

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig



Inhalt
des zweiundneunzigsten Bandes.
 -(Neue Folge.)

Erstes Heft.

(8. Juli 1915.)

	Seite
Mitteilung aus dem Laboratorium für angewandte Chemie der Universität Erlangen.	
M. Busch, Friedr. Achterfeldt und Rud. Seufert: Isomere Hydrazone der Glyoxylsäure	1
Mitteilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Christiania.	
O. M. Halse: Über einige höhere Homologe des Cyklo- hexans	40

Zweites und drittes Heft.

(31. Juli 1915.)

**Mitteilungen aus dem chemischen Laboratorium der Uni-
versität Erlangen.**

Mitgeteilt von O. Fischer.

I. Zur Kenntnis des β -Methylantracens und der β -An- thracinoncarbonsäure. Mitbearbeitet von Kurt Reinkober	49
--	----

	Seite
II. Über das Verhalten der p-Dimethylaminoorthobenzoylbenzoesäure und verwandter Substanzen gegen salpetrige Säure. Mitbearbeitet von Hans Loewe	54
III. Über die Einwirkung von p-Nitrosobasen auf Hydrazine. Mitbearbeitet von W. Johannes	60
Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.	
137. Theodor Curtius: Hydrazide und Azide organischer Säuren. XXXII. Abhandlung. Hydrazide und Azide der Bernsteinsäure	74
Untersuchungen aus dem organ.-chem. Laboratorium der Technischen Hochschule zu Dresden.	
CXI. R. Frh. von Walther und K. Demmelmeyer: Beiträge zur Kenntnis des Parachlor- und Parabrommetakresols. II	107
Oscar Loew: Ein irreführender Bericht über Formose	133

Viertes und fünftes Heft.

(26. August 1915.)

Max Mayer: Über einige Nitroderivate der o-Toluylsäure	137
Untersuchungen aus dem organ.-chem. Laboratorium der Technischen Hochschule zu Dresden.	
CXII. E. von Meyer: Zur Kenntnis der dimolekularen Nitrile	174
Mitteilung aus dem II. chemischen Institut der Universität Budapest.	
F. Mauthner: Zur Kenntnis des Trimethylgallusaldehyds und des Syringaaldehyds	194
Adolf Jolles: Beitrag zur Oxydation phenolartiger Substanzen	202
E. Frh. von Walther: Über Gewinnung von Pikraten des Äthylpyridoniums und analoger Basen	208

Sechstes und siebentes Heft.

(5. November 1915.)

	Seite
Untersuchungen aus dem organ.-chem. Laboratorium der Technischen Hochschule zu Dresden.	
CXIII. R. von Walther und W. Grieshammer: Beiträge zur Kenntnis der aromatisch-aliphatischen Diazoaminoverbindungen. (Über Arylazodicyandiamide.)	209
CXIV. E. von Meyer: Über Abkömmlinge des o-Aminophenols und α -Amino- β -naphthols	255
Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.	
188. August Darapsky und Hans Spannagel: Versuche zur Darstellung aliphatischer Aminohydrazine	272

Achtes, neuntes und zehntes Heft.

(6. Dezember 1915.)

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.

189. August Darapsky und Dietrich Hillers: Über das Hydrazid der Cyanessigsäure, Isonitrosocyanessigsäure und Nitrocyanessigsäure	297
Wilhelm Siegmund: Über Chinhydrone	342
Emil Grossmann: Über die Einwirkung der drei isomeren Aminophenole auf α -Naphtochinon	370
W. Meigen: Die katalytische Fetthärtung mittels Nickeloxiden	390
Hugo Ditz: Die angebliche Bildung von Persilikat bei der Einwirkung von Luft auf Natriumsilikatlösungen. . .	412
A. Frank: Über Verwertung der Küchenabfälle für Gewinnung von Trockenfutter und von Fett durch Ausnutzung der abgebenden Hitze der Gasanstalten, sowie anderer industrieller Betriebe	419

Elftes und zwölftes Heft.

(22. Dezember 1915.)

	Seite
O. Hesse: Beitrag zur Kenntnis der Flechten und ihrer charakteristischen Bestandteile. (Dreizehnte Mitteilung)	425
Untersuchungen aus dem organ.-chem. Laboratorium der Technischen Hochschule zu Dresden.	
OXV. P. Rassfeld: Apparat zur Bestimmung von Schmelzpunkten bei Temperaturen oberhalb 270°	467
Jahresbericht der internationalen Atomgewichtskommission für 1916	468
Autorenregister	473
Sachregister	476
Formelregister	481





Mitteilung aus dem Laboratorium für angewandte
Chemie der Universität Erlangen.

Isomere Hydrazone der Glyoxylsäure;

von

M. Busch, Friedr. Achterfeldt und Rud. Seufert.

Die Glyoxylsäurehydrazone nehmen in der Chemie der Hydrazone eine historische Stellung ein, insofern bei einem Vertreter dieser Gruppe, dem Phenylhydrazone der *o*-Nitrophenylglyoxylsäure¹⁾ zum ersten Male zwei Isomere aufgefunden worden sind und die Erforschung der Hydrasonomerie somit hier ihren Ausgang nimmt. Unter solchen Umständen mag es auffallen, daß die schon früher²⁾ entdeckte und seitdem auf verschiedenen Wegen erhaltene Stammsubstanz, das Phenylhydrazone der Glyoxylsäure, immer nur in ein und derselben Form in der Literatur auftaucht. — Durch eine Untersuchung von Busch und Meussdörffer³⁾ sind die Hydrazone der Glyoxylsäure neuerdings leicht zugänglich geworden, und bei dieser Gelegenheit konnten auch in einem einzigen Falle, beim *o*-Bromphenylhydrazone, zwei Formen isoliert werden, die sich in Schmelzpunkt und Löslichkeit deutlich voneinander unterscheiden. Diese Beobachtung gab die Anregung zu einer weiteren Durchforschung des Gebietes, bei der zunächst einmal die Bedingungen festgestellt werden sollten, welche die Bildung der einen oder anderen Hydrasonform begünstigen. Sodann hofften wir in den Glyoxylsäurehydrasonen ein geeignetes Material zu finden, um das Verhalten von Hydrasonisomeren eingehender studieren und eventuell die Konfiguration der Isomeren bestimmen zu können, ein Problem, das zu Beginn

¹⁾ H. C. Fehrlin, Ber. 23, 1574 (1890).

²⁾ Elbers, Ann. Chem. 227, 358 (1885).

³⁾ Dies. Journ. [2] 75, 121 (1907).

2 Busch, Achterfeldt u. Seufert: Isom. Hydrazone etc.

unserer Untersuchung noch ungelöst war, da die Hydrazone im Gegensatz zu den Oximen sich der experimentellen Behandlung schwer zugänglich erwiesen. Wenn nun auch inzwischen eine einwandfreie Konfigurationsbestimmung an anderer Stelle, bei den Hydrazonen der Dithiokohlensäureester¹⁾, gelungen ist und damit die Frage der Hydrazonisomerie prinzipiell gelöst erscheint, so hat doch die vorliegende Untersuchung zu Beobachtungen geführt, die für das Gebiet der Stereochemie nicht ohne Interesse sind.

Wie bereits bemerkt, war das Glyoxylsäurephenylhydrazon bisher nur in einer Form, Nadeln vom Schmp. 187°, bekannt. Trotzdem uns auf der Suche nach dem Isomeren ein Fingerzeig in dem Befund von Busch und Meussdörffer (a. a. O.) gegeben war, nach dem die beiden Isomeren des *o*-Bromphenylhydrazons eine sehr verschiedene Löslichkeit in Benzol besitzen, blieben unsere Bemühungen zunächst ohne den gewünschten Erfolg. Neben der bekannten, in Benzol sehr schwer löslichen Form des Phenylhydrazons wurde bei der Darstellung aus Dichloressigsäure und Phenylhydrazin ein leicht lösliches Produkt nicht oder nur in minimaler Menge aufgefunden. Die zahlreichen Versuche, die daraufhin mit Phenylhydrazin und dessen kernsubstituierten Derivaten durchgeführt wurden, ergaben als bemerkenswertes Resultat, daß die Bildung des einen oder anderen Isomeren abhängig ist einerseits von den Bedingungen, unter denen man die Reaktion zwischen Dichloressigsäure und Hydrazin einleitet, andererseits von der Stellung des Substituenten im Kern des Arylhydrazins und zwar:

1. Bei der Einwirkung von Dichloressigsäure auf Arylhydrazin in Gegenwart der zur Bindung der frei werdenden Salzsäure erforderlichen Menge von Alkalicarbonat oder Bicarbonat entsteht vorzugsweise oder ausschließlich die in Benzol schwer lösliche Form des Hydrazons; sie sei als α -Form bezeichnet.

2. Die Bildung der in Benzol leicht löslichen β -Form wird durch Ätzalkali begünstigt; die Menge der β -Form steigt bis zu gewisser Grenze mit der Konzentration

¹⁾ Busch, Ber. 45, 78; vgl. auch Forster u. Zimmerli, Chem. Soc. 97, 2156 ff.

Busch, Achterfeldt u. Seufert: Isom. Hydrazone etc. 3

der Reaktionsflüssigkeit an OH-Ion. Arbeitet man also mit überschüssigem Alkalihydroxyd, so resultieren vorwiegend die β -, bei Alkalicarbonat oder Bicarbonat die α -Formen der Hydrazone.

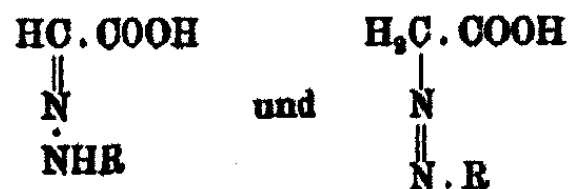
8. Substitution in Meta- oder Parastellung des Phenylhydrazins übt keinen wesentlichen Einfluß aus, dagegen erscheint bei Besetzung der Orthostellung die β -Form die bevorzugte und zwar derart, daß je nach der Natur des Substituenten die α -Form schließlich ganz zurücktritt. Wirken beide, der β -Verbindung günstigen Momente zusammen, so entsteht diese ausschließlich, jedenfalls aber als Hauptprodukt; der Einfluß eines Orthosubstituenten kann auch so überwiegen, daß selbst bei Anwendung von Alkalicarbonat nicht die Spur α -Verbindung gefunden wird.

Die Ergebnisse der von Herrn Achterfeldt durchgeführten Versuchsreihen sind in folgender Tabelle (S. 4) zusammengestellt, welche die obwaltenden Verhältnisse deutlich zum Ausdruck bringt. Die angegebenen Prozentzahlen beziehen sich auf das Mengenverhältnis, in dem die Isomeren in den Reaktionsprodukten aufgefunden wurden.

Was die Natur der vorliegenden Isomerie anbetrifft, so ist Dimorphie ausgeschlossen, es kann sich nur um chemische Isomerie, Stereoisomerie im Sinne der Formeln



oder Desmotropie, d. h. Hydrazone- und Azoform



handeln. Für die Beurteilung kommen folgende Momente in dem Verhalten der Isomeren in Betracht.

1. Den beiden Formen entsprechen zwei Reihen von Salzen, Estern und Benzoylverbindungen; die Isomerie bleibt also in den Derivaten erhalten.

2. Die Säuren wie die Ester erscheinen in reinem Zustande, falls keine auxochrome Gruppe im Kern der Hydrazin-komponente sich befindet, farblos bis schwach gelb, ein

4 Busch, Achterfeldt u. Seufert: Isom. Hydrazone etc.

Glyoxylsäure- hydrason des		Schmelzpunkte	Überschüssiges Ätzkali wurde zu Beginn der Operation in einer Portion zugesetzt.		Das Ätzkali wurde allmählich hinzugefügt		Pottasche allmählich hinzu- gefügt		Anwendung von Natriumbicarbonat unter Einleiten von Kohlen- säure.		
			α-Form	β-Form	α-Form	β-Form	α-Form	β-Form	α-Form	β-Form	
Phenylhydrasin	α	138°	70%	30%	95%	5%	100%	0%	100%	0%	
	β	128°									
aa. m-Xyl- . . .	α	125°	5 "	95 "	20-40%	60-80%	30 "	70 "	viel	sehr wenig	
	β	111°									
vic. m-Xyl- . . .	α	142°	0 "	100 "	0%	100%	25 "	75 "	38%	66%	
	β	115°									
pa-Cumyl- . . .	α	145°	0 "	100 "	—	—	wenige %	Haupt- menge	—	—	
	β	127°									
o-Anisyl-	nur β-Form	115°	0	100 "	0 "	100 "	0%	100%	0 "	100 "	
	α	153°	0 "	100 "	—	—	80 "	70 "	30-40%	60-70%	
o-Chlorphenyl-	α	142°	0 "	100 "	—	—	80 "	70 "	—	—	
	β	160°									
o-Bromphenyl-	α	147°	—	—	0 "	100 "	80 "	70 "	—	—	
	β	187°									
p-Bromphenyl-	α	121°	40 "	60 "	80 "	20 "	—	—	—	—	
	β	187°									
m-Bromphenyl-	α	138°	—	—	75 "	25 "	—	—	—	—	
	β	122°									
o-Iodphenyl- . . .	nur β-Form	156°	—	—	0 "	100 "	0 "	100 "	mehr α-Form wie bei Gegenwart von Kalilauge	0%	100%
	α	155°	—	—	0 "	100 "	0 "	100 "	—	—	
p-Iodphenyl- . . .	α	135°	—	—	75 "	25 "	—	—	—	—	
	β	135°									

markanter Unterschied zwischen den beiden Isomeren ist hier nicht zu erkennen.

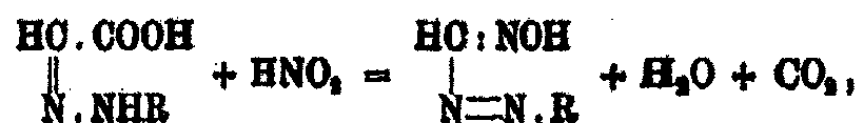
3. Die Säuren sind ziemlich stabiler Natur, d. h. in den gebräuchlichen organischen Solventien wurden Umlagerungen der einen in die andere Form nicht beobachtet. Ausgedehntere Versuche in siedenden Lösungsmitteln lassen sich nicht durchführen, da die Säuren hierbei mehr oder weniger leicht der Zersetzung anheimfallen. Mineralsäuren, alkoholische Salzsäure oder Schwefelsäure, vermögen die β -Verbindungen mehr oder weniger vollständig zu isomerisieren. Die Lösungen der Alkalisalze erleiden im Gegensatz zu dem Phenylhydrazon der *o*-Nitrophenylglyoxylsäure (vgl. oben) auch bei überschüssigem Ätzalkali keine Veränderung, doch scheint unter besonderen Verhältnissen eine Umlagerung der α - in die β -Form möglich, wenn nämlich die Hydrazin Komponente die Bildung der β -Form besonders begünstigt. So bleibt α -Glyoxylsäurephenylhydrazon in siedender Lauge unverändert, während das α -Orthobromphenylhydrazon unter den gleichen Bedingungen teilweise in die β -Verbindung umgewandelt wurde. Versuche über Umlagerungen im Schmelzfluß sind bei den Säuren nicht durchführbar, da diese sich durchweg nur unter tiefgreifender Zersetzung verflüssigen. Es wurden deshalb die recht beständigen Methylester der Säuren herangezogen, die sich bei geeignetem Verfahren in beiden Formen gewinnen lassen und zugleich durch gutes Krystallisationsvermögen ausgezeichnet sind. Diese Ester lagern sich im Schmelzfluß wechselseitig ineinander um, derart, daß nach gewisser Zeit ein Gleichgewichtszustand erreicht wird, in dem die β -Form meist überwiegt. In indifferenten Lösungsmitteln bleiben beide Formen auch bei Siedetemperatur erhalten, wogegen in methylalkoholischer Salzsäure oder Schwefelsäure sich wiederum ein Gleichgewicht mit vorwiegend α -Form einstellt.

4. Durch Essigsäureanhydrid wurden die Ester acetyliert, jedoch gehen aus beiden Isomeren die gleichen Acetylverbindungen hervor, und zwar leiten diese sich von der α -Form ab; Essigsäureanhydrid wirkt also bei den β -Verbindungen gleichzeitig umlagernd.

5. Zinkstaub in essigsaurer Lösung greift keines der beiden Isomeren an.

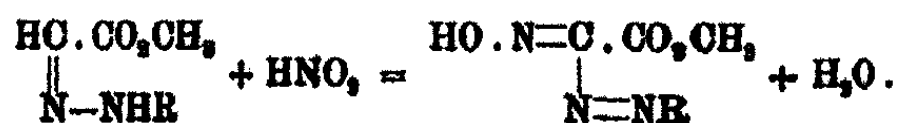
6 Busch, Achterfeldt u. Seufert: Isom. Hydrazone etc.

6. Salpetrige Säure reagiert mit beiden Formen der Hydrazonsäuren unter Bildung von Azoformaldoximen, die selbst nur in einer Form auftreten:



doch bleiben manche orthosubstituierte Arylhydrazone, z. B. die o-Brom-, o-Jod- und o-Nitroverbindung¹⁾, durch salpetrige Säure unberührt.

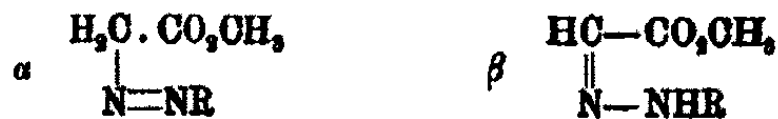
Bei den Estern vermag salpetrige Säure nur die α -Formen anzugreifen, wobei normalerweise Arylazoformaldoxim-carbonsäureester resultieren:



7. Dialkylhydrazone, $\text{R}_2\text{N} \cdot \text{N} : \text{CH} \cdot \text{COOH}$, aus asymmetrisch disubstituierten Hydrazinen und Dichloressigsäure konnten nur in einer Form gewonnen werden.

8. Die β -Formen der Säuren sind stärker sauer als die Isomeren; die elektrische Leitfähigkeit des α -Glyoxylsäurephenylhydrazons z. B. übertrifft die der β -Verbindung um das $2\frac{1}{2}$ -fache.

Die unter 1–4 angeführten Eigenschaften unserer Hydrasonisomeren lassen sich sowohl mit der Annahme von Stereoisomerie als auch der von Desmotropie vereinbaren. Bezüglich des Verhaltens der Ester gegen salpetrige Säure (6) ist nicht zu leugnen, daß es in der Verschiedenheit der oben verzeichneten beiden Konfigurationen keine zufriedenstellende Deutung findet, aber auf den ersten Blick erklärlich erscheint, wenn man der α -Verbindung die Azo-, der β -Verbindung die Hydrasonform



zuschreiben würde, da bei dieser Formulierung die α -Form für die Bildung der Azoformaldoxime besonders begünstigt erscheint. Demgegenüber ist jedoch darauf hinzuweisen, daß der Aufbau der Azoformaldoxime nach den eingehenden Unter-

¹⁾ Vgl. Busch u. Meussdörffer, dies. Journ. [2] 75, 123.

Busch, Achterfeldt u. Seufert: Isom. Hydrazone etc. 7

suchungen von Bamberger und Pamsel¹⁾ über Nitrosoverbindungen als Zwischenstufe führt; letztere können aber ebenso gut aus dem Hydrazon wie aus der Azoverbindung hervorgehen

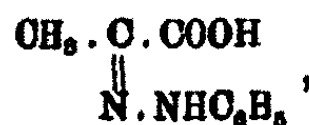


wenn hierbei auch möglicherweise im ersten Falle größere Schwierigkeiten bei der Umlagerung in die Oximform obwalteten, so sollte doch die Nitrosoverbindung in beiden Fällen entstehen können. Tatsächlich reagieren aber die β -Ester nicht oder außerordentlich schwer mit salpetriger Säure, die Indifferenz gegen dieses Reagens darf somit ebensowenig für wie gegen die Hydrazonformel in Anschlag gebracht werden.

Die Tatsache, daß bei Dialkylhydrazonen,



Isomere nicht aufgefunden werden (7), spricht gegen Stereoisomerie und damit für Desmotropie, die hier nur eine Form voraussehen läßt. Abgesehen davon, daß die Beweiskraft eines derartigen negativen Befundes nicht zu hoch angeschlagen werden darf, sind auf der anderen Seite ebenso all unsere Bemühungen, eine zweite Form des Brenztraubensäurephenylhydrazons,



zu entdecken, ohne Erfolg geblieben, obwohl hier stereoisomere und desmotrope Formen denkbar sind, zwei isomere Ester dieser Säure auch bereits von Simon²⁾ aufgefunden wurden.

Was die Farbe der Isomeren anbetrifft, so wird man bei unserer verhältnismäßig geringen Kenntnis der einschlägigen Verhältnisse zwar annehmen dürfen, daß Azokörper der gedachten Art gefärbt, und zwar stärker gefärbt erscheinen werden wie die Hydrazone. Da aber tatsächlich in dieser Beziehung nur minimale oder keine Unterschiede zwischen unseren Isomeren zutage treten, eine eigentliche Färbung auch für gewöhnlich nicht vorhanden ist, so kann dies nur zugunsten von Stereoisomerie sprechen. Dabei ist allerdings zu bemerken,

¹⁾ Ber. 86, 847.

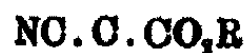
²⁾ Compt. rend. 181, 692.

8 Busch, Achterfeldt u. Seufert: Isom. Hydrazone etc.

daß auch positiv als stereoisomer erwiesene Formen recht verschieden gefärbt sein können, wie sich bei gewissen Hydrazonen von Dithiokohlensäureestern¹⁾ in markanter Weise gezeigt hat.

Direkt gegen Desmotropie der gedachten Art spricht das unter 5. erwähnte Verhalten gegen Zinkstaub-Essigsäure. Würde eins der beiden Isomeren die Azoforn besitzen, so sollte dieses in dem genannten Reduktionsgemisch spielend leicht Wasserstoff aufnehmen und in die entsprechende Hydrazonverbindung übergeführt werden, wie dies z. B. auch bei den, unseren hier gedachten Azoverbindungen nahestehenden Azoformaldoximen der Fall ist²⁾; dagegen werden Hydrazone von Zinkstaub und Essigsäure nur schwer angegriffen.

Bezüglich der Verschiedenheit der Dissoziationskonstante bleiben die isomeren Hydrazonglyoxylsäuren im Rahmen der durch die wertvollen Untersuchungen von Roth und Stoermer³⁾ für Stereoisomere festgestellten Verhältnisse. Die in Benzol leicht lösliche, niedriger schmelzende Form erweist sich als die stärkere Säure. Unser Befund weicht allerdings insofern von der Roth-Stoermerschen Regel ab, als unsere niedriger schmelzenden Isomeren nicht als ausgesprochen labile Formen auftreten, vielmehr je nach der Hydrazinkomponente oder je nach den Bedingungen (im Schmelzfluß) sich als die stabileren erweisen. Es gibt sich also hier eine Analogie mit den stereoisomeren Oximen zu erkennen. Ferner sei an dieser Stelle der weiteren Analogie mit den isomeren Hydrazonen des Ketocyanessigesters, dem sogenannten Benzolazocyanessigester⁴⁾,



gedacht, die nach Hantzsch und Thomson⁵⁾ ebenfalls ungleich sauer sind und als Stereoisomere angesehen werden müssen, nachdem deren Acetylverbindung in zwei Formen existiert.

¹⁾ Ber. 84, 1119; dies. Journ. [2] 84, 298.

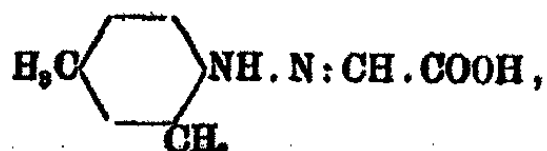
²⁾ Dies. Journ. [2] 71, 377; Ber. 85, 58.

³⁾ Ber. 46, 260.

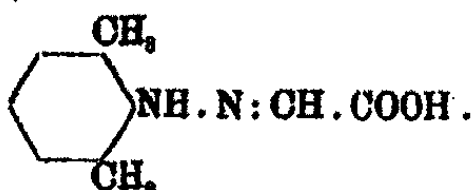
⁴⁾ Krückeberg, dies. Journ. [2] 46, 579; 49, 321; Weisbach, ebenda 67, 395.

⁵⁾ Ber. 88, 2266.

Von besonderem Interesse scheinen uns für die Beurteilung der vorliegenden Isomeriefraße die eingangs mitgeteilten Beobachtungen über den Einfluß der Kernsubstitution auf die Bildung der einen oder anderen Form des Arylhydrazons. Aus der ziemlich umfangreichen Beobachtungsreihe geht mit hinreichender Deutlichkeit hervor, daß nicht die Natur des Substituenten, sondern seine Stellung zur Hydrazingruppe zur Geltung kommt. Während beim Phenylhydrazon der Glyoxylsäure die Tendenz zur Bildung der α -Form so sehr überwiegt, daß die β -Verbindung nur unter bestimmten Bedingungen entsteht, tritt sie schon beim *as.* *m*-Xylylhydrazon,



zurück und verliert sich vollends beim diorthosubstituierten *vic.* *m*-Xylylhydrazon,

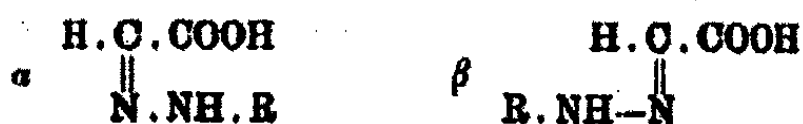


Die Orthostellung einer Methylgruppe macht sich also bereits deutlich bemerkbar, erheblich stärker wirkt orthoständiges Methoxyl, Chlor oder Brom, bis schließlich bei orthoständigem Jod unter keiner Bedingung die α -Form mehr auftritt. Wie bei den bekannten V. Meyerschen Untersuchungen über Veresterung der Benzolcarbonsäuren steht also auch hier die Wirkung des Orthosubstituenten in direktem Verhältnis zu seiner Raumerfüllung.

Aus diesen Wahrnehmungen geht deutlich hervor, welche wesentliche Rolle die räumlichen Verhältnisse innerhalb der Molekel bei der Bildung des einen oder anderen Isomeren spielen. Kommen wir somit auch hier zur Annahme von Stereoisomerie, so eröffnet sich uns gleichzeitig ein Blick auf die jeder Form zukommende Konfiguration. Die durch Orthosubstitution in höherem oder geringerem Maße begünstigte Bildung der β -Formen kann unserer Ansicht nach nur damit zusammenhängen, daß der so substituierte Hydrazinrest von der Carboxylgruppe abgedrängt wird und eine günstigere Lage

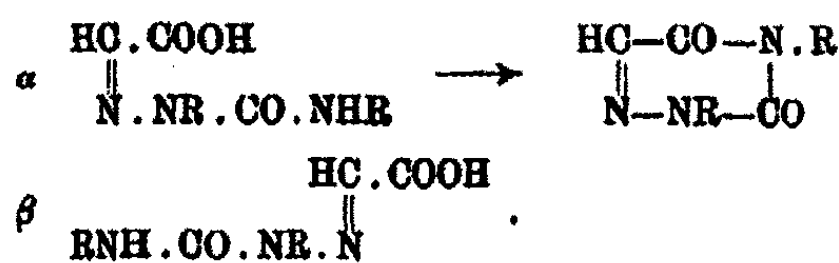
10 Busch, Achterfeldt u. Seufert: Isom. Hydrazone etc.

neben dem kleineren Wasserstoffatom findet, der α -Form also die erste, der β -Form die zweite Formel entspricht:



Unter normalen Verhältnissen erscheint die α -Form als die begünstigte, vermutlich, weil der basische Hydrazinrest von der Carboxylgruppe angezogen wird. Da bei dieser Konfiguration die Carboxylgruppe stärker abgesättigt erscheint, so könnte man darin gleichzeitig eine Deutung der geringeren Acidität der α -Form finden. Andererseits leuchtet auch ein, warum die Gegenwart von Ätzkali die Bildung der β -Form zu begünstigen und in gewissen Fällen eine Umlagerung in diese zu bewirken vermag, da durch die Absättigung der Carboxylgruppe ihre Wirkung auf den Hydrazinrest aufgehoben erscheint und die Molekel nun das Bestreben haben wird, sich in die sterisch günstigere Transform einzustellen. Ganz im Einklang mit einer derartigen Auffassung steht ferner, daß bei den Estern der Säuren die β -Formen als die begünstigteren erscheinen, insofern das bei diesen Estern im Schmelzfluß sich einstellende Gleichgewicht durchweg die β -Form in überwiegender Menge aufweist.

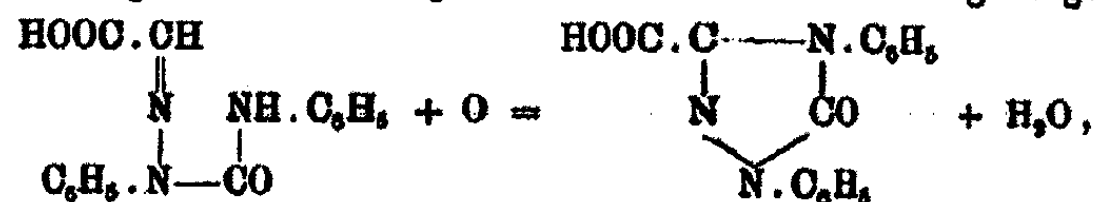
Schließlich haben wir uns bemüht, die Konfiguration der beiden Formen auch direkt auf experimentellem Wege zu bestimmen. Wir hofften, durch Anlagerung von Cyanat an die Hydrazone Semicarbazone zu gewinnen, von denen die Abkömmlinge der α -Form im Gegensatz zu den Isomeren zur Ringkondensation befähigt sein sollten, wie folgendes Formelbild erkennen läßt:



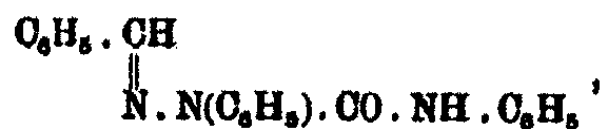
Die diesbezüglichen Versuche scheiterten an der Unmöglichkeit, Phenylcyanat an die Hydrazonsäuren zu addieren, auch die Ester zeigen auffallende Indifferenz. Einen wirklichen Erfolg hatten wir nur beim Methylester der β -Phenylhydrazon-glyoxylsäure, doch wurde das Cyanat erst beim Erhitzen auf

die Umlagerungstemperatur aufgenommen. Wir erhielten neben einem einheitlichen Semicarbazon ein Öl, in dem durch Umlagerung entstandener β -Ester vorliegen dürfte. Das wahrscheinlich von der α -Form sich ableitende Semicarbazon zeigte keine Neigung zur Ringkondensation. Aus den beiden Estern der *as. m.*-Xylylhydrazon- wie der *ps.*-Cumylhydrazonglyoxylsäure konnten wir Semicarbazone nicht oder nur in geringem Betrage erhalten; zu der ohnehin schon vorhandenen Indifferenz gegen Cyanat scheint hier noch das orthoständige Methyl reaktionshindernd zu treten.

Auch die Versuche, durch Oxydation des Semicarbazons im Sinne folgender Gleichung zu einem Triazolderivat zu gelangen,



schlugen fehl, während dieser Prozeß bei dem analog gebauten Benzal-2,4-diphenylsemicarbazon,



ziemlich glatt von statten geht.¹⁾ Dieses abweichende Verhalten spricht also für die angenommene Synform des α -Semicarbazons.

Überblickt man das Gesamtergebnis unserer Untersuchung, so wird man kaum noch ernstlichen Zweifel hegen, daß in den isomeren Glyoxylsäurehydrazonen Stereoisomere vorliegen und den α - und β -Formen die ihnen oben zugewiesene Konfiguration entspricht. Unaufgeklärt bleibt einstweilen noch das verschiedene Verhalten der Isomeren gegen salpetrige Säure, das den Gegenstand weiteren Studiums bilden soll.

Experimentelles.

A. Hydrazone der Glyoxylsäure.

Die beiden Phenylhydrazone der Glyoxylsäure.

Bei der Einwirkung von Dichloressigsäure auf Phenylhydrazin bei Gegenwart von Alkalicarbonat entsteht nach

¹⁾ Busch u. Walter, Ber. 36, 1360.

12 Busch, Achterfeldt u. Seufert: Isom. Hydrazone etc.

Busch und Meussdörffer¹⁾ das zuerst von Elbers²⁾ beschriebene Glyoxylsäurephenylhydrazon vom Schmp. 187°, das wir als α -Verbindung bezeichnen. Verwendet man zur Bindung der bei der Reaktion frei werdenden Salzsäure Alkalihydroxyd, und zwar derart, daß man die entsprechende Menge Lauge innerhalb $1\frac{1}{2}$ —2 Stunden hinzugefügt, so daß die Flüssigkeit stets schwach alkalisch bleibt, so ändert sich das Resultat nur insofern, als die Ausbeute an α -Hydrazon steigt; von der isomeren β -Verbindung entstehen höchstens Spuren. Um letztere zu gewinnen, ist die ständige Gegenwart überschüssigen Alkalihydroxyds erforderlich. Dem beim Ansäuern der Reaktionsflüssigkeit mit Salzsäure anfallenden Gemenge der Isomeren läßt sich die β -Verbindung mittels siedendem Benzol entziehen, in dem die α -Hydrazonsäuren durchweg sehr schwer löslich sind. Jedoch gibt der Umstand, daß die α -Säure im Gegensatz zu dem Isomeren schwer lösliche Alkalisalze bildet, die aus den alkalischen Lösungen durch Essigsäure gefällt werden, die Möglichkeit an die Hand, diese Säure direkt abzutrennen. Für die Gewinnung der beiden Isomeren hat sich hiernach folgende Arbeitsweise ergeben.

10 g Dichloressigsäure, mit der gleichen Menge Wasser verdünnt, werden unter Kühlung mit 17 g Ätzkali (4 Mol.) in 30 ccm Wasser zusammengebracht, 8 g Phenylhydrazin mit etwas Alkohol hinzugegeben und die Flüssigkeit ca. 2 Stunden lang unter Rückfluß gekocht. Alsdann läßt man den Alkohol abdestillieren und entzieht der Flüssigkeit das nicht in Reaktion getretene Hydrazin durch Ausschütteln mit Äther.³⁾ Nachdem die Flüssigkeit durch Erwärmen von dem aufgenommenen Äther befreit, säuert man mit Essigsäure an, worauf das Kaliumsalz der α -Säure als gelbliche bis bräunlichgelbe, kristallinische Masse sich auszuscheiden beginnt. Man läßt die

¹⁾ Dies. Journ. [2] 75, 188.

²⁾ Ann. Chem. 227, 858.

³⁾ Abgesehen von der Wiedergewinnung des eventuell wertvollen Hydrazins empfiehlt sich die Entfernung dieser Basen, da sie ebenfalls schwer lösliche Salze mit den Hydrazonglyoxylsäuren bilden, die beim Ansäuern ausfallen. Man erhält dann ein Gemenge von Alkali- und Hydrazinsalz, bei dessen Zerlegung durch überschüssige Salzsäure neben der Hydrazonsäure auch das Chlorhydrat des Hydrazins eventuell zur Abscheidung kommen kann.

Flüssigkeit nun eine halbe Stunde lang unter Kühlung stehen, saugt ab und fällt aus dem Filtrat durch Salzsäure in reichlichem Überschuß die β -Säure aus.

Das Kaliumsalz (vgl. unten) wird unter Zusatz von etwas Lauge in Wasser gelöst und die Hydrazonsäure durch Salzsäure in Freiheit gesetzt, wobei wiederum die Mineralsäure in starkem Überschuß anzuwenden ist. Mit einiger Vorsicht kann man hierbei gefärbte Nebenprodukte (Formazylcarbon-säure), die sich zunächst als rotes, schmieriges Öl abscheiden, entfernen. Durch einmaliges Umkrystallisieren aus Alkohol bekommt man das α -Hydrazon in meist bräunlich gefärbten, glänzenden, derben Nadeln. Ausbeute 4,5 g. Die Glyoxyl-säurehydrazone färben sich am Licht mehr oder weniger schnell braungelb bis braun und zersetzen sich meist bei längerem Aufbewahren.

Die oben erhaltene β -Verbindung enthält noch einige Prozent des Isomeren beigemischt, von dem sie durch Auskochen mit Benzol getrennt wird. Man extrahiert zweimal mit je 50 ccm Benzol, engt die vereinigten Auszüge auf ca. $\frac{1}{4}$ des Volumens ein, wobei das Hydrazon in gelblichen Krystallbüscheln (Nadeln) anfällt. Den Rest gewinnt man aus der weiter konzentrierten Mutterlauge durch Zusatz von Petrol-äther. Ausbeute 2 g. — Bei der Darstellung dieser wie der unten beschriebenen Hydrazonglyoxylsäuren ist es nicht günstig, allzugroße Mengen auf einmal in Arbeit zu nehmen, da hierdurch die Ausbeute beeinträchtigt wird.

α -Glyoxylsäurephenylhydrazon. Die α -Verbindung¹⁾ schmilzt unscharf gegen 138°, bei 142°—143° beginnt lebhaftere Zersetzung unter Aufschäumen. Wie Busch und Meuss-dörffer a. a. O. bereits angegeben, zeigen die Glyoxylsäurehydrazone durchweg keine scharfen Schmelzpunkte, sie sintern, werden braun und zersetzen sich mit oder bald nach dem Schmelzen unter Gasentwicklung; je nach der Art des Erhitzens werden sich immer gewisse Differenzen bei der Schmelzpunktsbestimmung ergeben. Das α -Phenylhydrazon ist leicht löslich in siedendem Alkohol, Eisessig, Essigäther und Aceton, löslich in Äther, sehr schwer in Benzol, Toluol, auch in Chloroform,

¹⁾ Dies. Journ. [2] 75, 134.

14 Busch, Achterfeldt u. Seufert: Isom. Hydrazone etc.

unlöslich in Petroläther. Zum Umkrystallisieren eignet sich Alkohol am besten.

Das β -Glyoxylsäurephenylhydrazon ist in den meisten Solventien etwas leichter löslich wie das Isomere, ganz erheblich leichter in Benzol und Toluol, die bei Siedetemperatur erhebliche Mengen der Substanz aufnehmen. Aus Alkohol krystallisiert die Verbindung in gelblichen, glänzenden Nadelchen, die gegen 125° zu sintern beginnen und bei weiterem Erhitzen unter Dunkelfärbung und Blasenentwicklung sich zersetzen; beim Eintauchen in ein Schwefelsäurebad von 128° bis 129° schmelzen sie unter Aufschäumen.

0,1887 g gaben 27,6 ccm N bei 14° und 788 mm.

Berechnet für $C_9H_9O_2N_2$:	Gefunden:
N 17,07	17,85 %.

In methylalkoholischer Schwefelsäure lagert sich die β -Hydrazonsäure zum größten Teil in das Isomere um, gleichzeitig wird die entstandene α -Säure verestert, so daß man ein Gemenge in der Reaktionsflüssigkeit vorfindet. Quantitativ wurde der Vorgang beim *as. m*-Xylylhydrazon (vgl. unten) verfolgt.

Wie eingangs erwähnt, unterscheiden sich die beiden isomeren Säuren auch durch den Grad ihrer Acidität; die Bestimmung der Leitfähigkeit ergab, daß ihre Dissoziation ungefähr im Verhältnis $1:2\frac{1}{2}$ steht. Als Lösungsmittel diente 70 Prozent. Alkohol, dessen Leitfähigkeit zunächst festgestellt wurde. Die Bestimmungen wurden in *n*/100-Lösungen bei 25° ausgeführt und ergaben als Dissoziationskonstanten folgende Werte:

α -Säure	$1,84 \cdot 10^{-4}$
β -Säure	$8,81 \cdot 10^{-4}$

Salze der Phenylhydrazonglyoxylsäuren.

Aus den alkalischen Lösungen der α -Säure krystallisieren beim Ansäuern mit Essigsäure Alkalisalze aus, die in kaltem Wasser sehr schwer löslich sind, jedoch keine normale Zusammensetzung zeigen, ihr Alkaligehalt entspricht etwa dem von sauren Salzen. Sie lassen sich aus heißem Wasser umkrystallisieren, wobei der Alkaligehalt jedoch weiter abnimmt. (Das Natriumsalz enthielt 5,07 % Na, anstatt der für ein saures

Busch, Achterfeldt u. Seufert: Isom. Hydrazone etc. 15

Salz der Formel $C_8H_7O_2N_2Na \cdot C_8H_9O_2N_2$ berechneten 8,57%; das Kaliumsalz 12,94 anstatt 10,6% K). Diese Salze kommen auch beim Ansäuern mit verdünnter Salzsäure zunächst zur Abscheidung und werden erst durch stark überschüssige Mineralsäure zerlegt.

Ähnliche schwer lösliche Produkte erhält man ferner aus den Lösungen der α -Säure in wässrigem Ammoniak oder Phenylhydrazin beim Ansäuern mit Essigsäure. Besonders schön krystallisiert hierbei das Ammoniumsalz, und zwar in glänzenden, gelblichen Blättern. Aus ammoniakalisch-alkoholischer Lösung setzt es sich in hell bernsteingelben, durchsichtigen, lebhaft glänzenden Prismen ab, die an der Luft sehr schnell verwittern, dabei trüb weiß werden und Ammoniak abgeben. Das Salz schmilzt gegen 175° unter lebhaftem Aufschäumen; sein Stickstoffgehalt kommt dem des normalen Salzes $C_8H_9 \cdot NH \cdot N : CH \cdot COONH_4$ nahe.

0,1626 g gaben 30,5 ccm N bei 14° und 739 mm.

Berechnet für $C_8H_{11}O_2N_2$:

N 28,20

Gefunden:

21,7 %.

Auch die β -Hydrazonglyoxylsäure liefert unter den gleichen Bedingungen ähnliche Salze, doch sind diese so leicht löslich in Wasser, daß sie nur aus ganz konzentrierten Lösungen zur Abscheidung kommen. Dagegen lassen sich aus alkalischer Lösung normale Alkalisalze von beiden Säuren gewinnen, wobei man deren Unlöslichkeit in konzentrierter Ätzlauge zur Abscheidung benutzt.

Das Natriumsalz der α -Phenylhydrazonglyoxylsäure, $C_8H_7O_2N_2Na$, krystallisiert in farblosen, glänzenden Blättchen. Leicht löslich in Wasser, auch leicht in Alkohol. Beim Erhitzen beginnt es gegen 250° zu sintern und sich dunkel zu färben, ist aber bei 300° noch nicht geschmolzen.

0,209 g gaben 0,0852 g Na_2SO_4 .

Berechnet für $C_8H_7O_2N_2Na$:

Na 12,87

Gefunden:

12,93 %.

Natriumsalz der β -Verbindung. Erheblich leichter löslich wie das Isomere, scheidet es sich erst bei ziemlich starker Konzentration der Lauge als schwach gelblicher Kristallbrei (Blättchen) ab. Das Salz beginnt gegen 230° zu sintern und schmilzt unscharf gegen 273° unter Zersetzung.

16 Busch, Achterfeldt u. Seufert: Isom. Hydrazone etc.

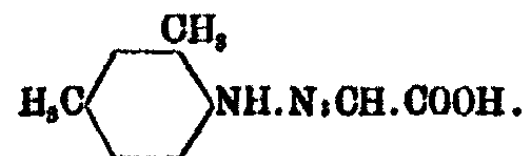
0,8997 g gaben 0,1127 g Na_2SO_4 .

Berechnet für $\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_2\text{N}_2\text{Na}$:
Na 12,87

Gefunden:
12,60 %.

Die Darstellung der nachfolgend beschriebenen Glyoxylsäurehydrazone lehnt sich eng an die der Phenylhydrazone an mit der Maßnahme, daß bei der Einwirkung von Dichloressigsäure auf die Hydrazine eine zur Lösung der letzteren erforderliche Menge Alkohol verwandt wird. Behufs Gewinnung der isomeren Formen richtet man sich bezüglich Art und Menge des anzuwendenden Alkalis nach den eingangs gemachten Angaben. Die Trennung der Isomeren gelingt durchweg mit Hilfe von Benzol, dessen Lösungsvermögen für beide Formen bei den einzelnen Derivaten ziemlich gleichmäßig steigt oder fällt. Zur vollkommenen Reinigung hat der Trennung noch ein- bis zweimaliges Umkrystallisieren aus Alkohol mit oder ohne Zusatz von Wasser oder Petroläther zu folgen. Bezüglich der von beiden Formen anfallenden Mengen vergleiche die Tabelle S. 4.

as. m-Xylylhydrazon der Glyoxylsäure,



α -Verbindung. Glänzende, hellgelbe Blättchen, die bei 125° — 126° unter Aufschäumen schmelzen. Leicht löslich in Alkohol, Aceton, Eisessig, weniger leicht in Äther, sehr schwer in Benzol, Toluol und Chloroform, fast unlöslich in Petroläther und Wasser.

Die β -Verbindung ist hier besonders leicht zugänglich, da sie bei Gegenwart von überschüssigem Ätzkali fast ausschließlich entsteht; sie krystallisiert aus Alkohol wie Benzol in gelben verfilzten Nadelchen, die, in ein Schwefelsäurebad von 110° eingetaucht, unter Aufschäumen schmelzen. In Benzol und Chloroform erheblich löslicher wie das Isomere, sonst sind die Löslichkeitsverhältnisse ähnliche.

0,2147 g gaben 28,5 ccm N bei 20° und 725 mm.

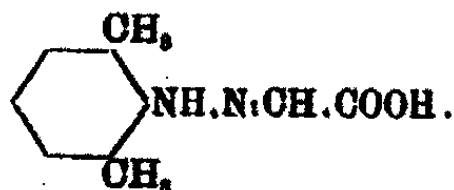
Berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_2$:
N 14,58

Gefunden:
14,75 %.

Die Natriumsalze beider Säuren fallen aus den natronalkalischen Lösungen auf Zugabe von konz. Lauge in glänzenden, gelblichen Blättchen an. Beide Salze liefern mit verdünnter Schwefelsäure die ursprünglichen Säuren zurück.

Umlagerung der β -Form. Das β -Hydrazon blieb in einer Mischung aus 10 Teilen Methylalkohol und 1 Teil reiner konz. Schwefelsäure 4 Stunden lang bei Zimmertemperatur stehen. Dann wurde die Flüssigkeit mit überschüssiger Sodaauslösung versetzt, wobei der entstandene Methylester krystallinisch ausfällt, während aus dem Filtrat, nachdem es von Alkohol befreit, die Säuren durch Salzsäure abgeschieden wurden. Die beiden Formen der Hydrazonsäuren wurden wieder mittels Benzol getrennt. Auf diese Weise erhielten wir etwa 30% der angewandten β -Säure unverändert zurück, ferner ca. 20% α -Säure und 40% Methylester der letzteren. Bei längerer Einwirkung der methylalkoholischen Schwefelsäure entsteht überwiegend der α -Methylester (vgl. unten).

vic. m-Xylylhydrazon¹⁾ der Glyoxylsäure,



α -Verbindung. Schwach gelbliche, würfelähnliche Kryställchen, die bei 142°—144° unter Aufschäumen schmelzen. Die Löslichkeit ist ähnlich der der entsprechenden as. m-Xylylverbindung.

0,1711 g gaben 22,5 ccm N bei 18° und 727 mm.

Berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N}_2$:	Gefunden:
N 14,58	14,75 %.

β -Verbindung. Spießige, flache, schwefelgelbe Nadelchen. Löslich wie das entsprechende as. m-Xylylderivat. Die Säure schmilzt bei 115°—117° unter Zersetzung.

0,1467 g gaben 19,8 ccm N bei 17° und 725 mm.

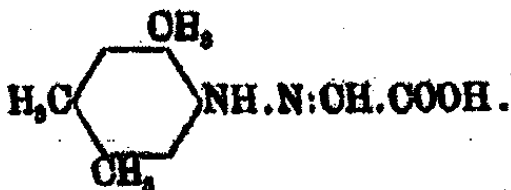
Berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N}_2$:	Gefunden:
N 14,58	14,98 %.

¹⁾ Die für die Gewinnung des vic. m-Xylyldins erforderlichen Xylyldinrückstände verdanken wir dem lobenswürdigen Entgegenkommen der Bad. Anilin- und Sodafabrik.

18. Busch, Achterfeldt u. Seufert: Isom. Hydrazone etc.

In methylalkoholischer Schwefelsäure (10 + 1) hatten sich bei Zimmertemperatur in 5 Stunden 50% in die α -Form umgelagert, daneben war wenig Ester dieser Säure entstanden.

ps-Cumylhydrason der Glyoxylsäure,



Die Einwirkung der Dichloressigsäure auf ps-Cumylhydrazin vollzieht sich weniger leicht wie bei den bisher beschriebenen Derivaten, es ist deshalb erforderlich, 7—8 Stunden lang zu erhitzen. Aus 10 g Cumylhydrazinchlorhydrat wurden 7,1 g Hydrazonsäure erhalten, die sich als reine β -Form erwies. Wurde anstatt Ätzkali Pottasche verwandt, so ging die Ausbeute an Hydrazonsäure sehr zurück, aber auch hier hatten sich nur Spuren einer in Benzol schwer löslichen Form gebildet. Auf weitere Versuche wurde verzichtet, da sich die für die weitere Untersuchung erwünschten Ester beider Formen ohne Schwierigkeit gewinnen ließen (vgl. unten).

Die bei allmählichem Zusatz von Pottasche in geringer Menge erhaltene α -Form krystallisierte aus Alkohol auf Zusatz von Benzol in gelblichen Blättchen vom Schmp. 144° bis 145°.

Das β -Cumylhydrason der Glyoxylsäure ist auch in siedendem Benzol ziemlich schwer löslich, von Alkohol, Eisessig und Chloroform wird es in der Wärme leicht aufgenommen. Aus Benzol erhält man grüngelbliche Nadelchen, aus Alkohol Büschel moosartig verzweigter Nadeln, die bei 127° unter lebhaftem Aufschäumen schmelzen.

0,1668 g gaben 20,8 ccm N bei 17° und 781 mm.

Berechnet für $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_2$:	Gefunden:
N 18,59	18,76 %.

Das o-Anisylhydrason der Glyoxylsäure ist von Busch und Meussdörffer¹⁾ aus Dichloressigsäure und o-Anisylhydrazin bei Gegenwart von Pottasche dargestellt worden. Als wir den Prozeß bei Gegenwart von überschüssiger Kali-

¹⁾ Dies. Journ. [2] 75, 184.

Busch, Achterfeldt u. Seufert: Isom. Hydrazone etc. 19

lange sich vollziehen ließen, erhielten wir ein Hydrazon, das sich identisch mit dem eben erwähnten erwies, und zwar liegt die β -Form vor, wie schon aus den Angaben von Busch und Meussdörffer über die Löslichkeit in Benzol zu schließen war. Ein weiterer Versuch, bei dem mit Natriumbicarbonat gearbeitet wurde, lieferte in recht mangelhafter Ausbeute die gleiche Form, das Isomere scheint sich also auf direktem Wege überhaupt nicht zu bilden.

o-Chlorphenylhydrazon der Glyoxylsäure.

α -Form: Gelbliche, stumpfe Nadeln, die bei 153° – 154° unter Aufschäumen schmelzen. Kaum löslich in Benzol, Toluol und Chloroform, leicht in siedendem Alkohol.

0,0864 g gaben 11,6 ccm N bei 20° und 726 mm.

Berechnet für $C_6H_5O_2N_2Cl$:	Gefunden:
N 14,10	14,68 %.

Die β -Form ist die von Busch und Meussdörffer a. a. O. beschriebene. Das von uns erhaltene Präparat schmolz zwischen 142° – 148° unter Zersetzung. Löslichkeit in siedendem Benzol 1:50.

o-Bromphenylhydrazon.

Bei diesem Derivat sind in der zitierten Untersuchung von Busch und Meussdörffer zum ersten Male zwei Formen eines Glyoxylsäurehydrazons beobachtet worden; den dort niedergelegten Angaben sei hier nur hinzugefügt, daß die Gegenwart von Kalilauge ausschließlich die β -Form (Schmp. 147° – 149°), mit Pottasche ca. 33% an α -Form (Schmp. 160°) entsteht (vgl. Tabelle S. 4). Die Umlagerung der β -Form in die isomere vollzieht sich in methylalkoholischer Schwefelsäure merklich langsamer, wie bei den bisher untersuchten Hydrazonsäuren, auch scheint die Veresterung mit der Umlagerung gleichen Schritt zu halten. Nach 8 stündigem Stehen der Lösung wurde aus der mittels Soda alkalisch gemachten Flüssigkeit in geringer Menge ein Ester vom Schmp. 139° gefällt, während das Filtrat beim Ansäuern im wesentlichen die β -Säure zurücklieferte. Bei einem weiteren Versuch ließen wir die methylalkoholische Schwefelsäure 4 Tage lang mit der β -Säure in Berührung; jetzt waren etwa 80% in den Ester

20 Busch, Achterfeldt u. Seufert: Isom. Hydrazone etc.

umgewandelt. Da letzterer auch aus der sodaalkalischen Lösung der α -Säure mittels Dimethylsulfat resultiert, so gehört er der α -Säure an.

Dieser α -Bromphenylhydrazonglyoxylsäuremethylester kristallisiert aus verdünntem Alkohol in Nadelchen vom Schmp. 139° , mit Benzol-Petroläther setzen sich derbe Kryställchen ab. Leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Solventien, mit Ausnahme von Petroläther.

Im Gegensatz zu allen anderen Abkömmlingen konnten wir bei vorliegendem Hydrazon die Umlagerung der α - in die β -Form unter dem Einfluß alkoholischen Kalis beobachten. 0,8 g α -Hydrazon blieben in ungefähr 10 ccm 20 procent. alkoholischen Kali 5 Stunden lang bei Zimmertemperatur stehen. Das mittels 10 procent. Salzsäure darauf abgeschiedene Hydrazon war bis auf ein Geringes in Benzol relativ leicht löslich und zeigte den Schmelzpunkt der β -Form.

m-Bromphenylhydrazon.

Bei der Einwirkung von Dichloressigsäure auf m-Bromphenylhydrazin ist langes Kochen zu vermeiden, da dadurch stärkere Verschmierungen des Materials hervorgerufen werden; der Prozeß wurde nach einstündigem Erhitzen unterbrochen. Die Hydrazonsäure fällt meist als zähflüssige, braungelbe Masse an, die nach einiger Zeit erhärtet.

α -Form. Gelbe Blättchen aus verdünntem Alkohol. Der Schmelzpunkt liegt unscharf bei 136° — 139° . Sehr schwer löslich in Benzol.

β -Form. Hellgelbe Nadelchen. Schmp. 122° . Löslich in warmem Benzol.

0,1185 g gaben 11,5 ccm N bei $17,5^{\circ}$ und 752 mm.

Berechnet für $C_8H_7O_2N_2Br$:	Gefunden:
N 11,52	11,82 %.

p-Bromphenylhydrazon.

α -Form. Hellgelbe Nadeln, die sich gegen 180° bräunen und bei 187° , wie alle diese Hydrazonsäuren, unter Aufschäumen schmelzen.

0,0792 g gaben 8,2 ccm N bei 20° und 784 mm.

Berechnet für $C_8H_7O_2N_2Br$:	Gefunden:
N 11,52	11,65 %.

β -Form. Hellgelbe Blättchen (aus Benzol), die, in Schwefelsäure von 121° getaucht, aufschäumen.

0,175 g gaben 17,5 ccm N bei 20° und 737 mm.

Berechnet für $C_6H_7O_2N_2Br$:	Gefunden:
N 11,52	11,80 %.

Die Hydrazonglyoxylsäuren werden durch Benzoylchlorid in wäßriger Pyridinlösung leicht benzoyliert, und zwar tritt der Benzoylrest an die Carboxylgruppe, es entstehen also gemischte Säureanhydride der Form $RNH.N:CH.CO.O.CO.C_6H_5$. Diese Benzoylverbindungen sind, der angegebenen Konstitution entsprechend, unlöslich in wäßrigem Ammoniak und in Sodalösung; durch Alkalilauge werden sie sehr leicht verseift, während sie in wäßrigem Alkohol auch in der Wärme ganz beständig sind. Die

Benzoylverbindung der α -Parabromphenylhydrazonglyoxylsäure kristallisiert aus verdünntem Alkohol in hellgelben Blättchen, die bei 175°—176° schmelzen. Schwer löslich in Benzol, leicht in Alkohol, Äther, Aceton, Eisessig und Essigester.

0,0847 g gaben 6,2 ccm N bei 20° und 744 mm.

Berechnet für $C_{16}H_{11}O_2N_2Br$:	Gefunden:
N 8,07	8,25 %.

Benzoylverbindung der β -Form: Hellgelbe Blättchen oder Nadelchen vom Schmp. 123°. Gegenüber dem Isomeren relativ leicht löslich in Benzol, auch in den übrigen Solventien leichter löslich.

0,0582 g gaben 4,4 ccm N bei 22° und 732 mm.

Berechnet für $C_{16}H_{11}O_2N_2Br$:	Gefunden:
N 8,07	8,28 %.

o-Jodphenylhydrazon.

Dieses Hydrazon konnte nur in einer und zwar der β -Form erhalten werden, es ist die bereits von Busch und Meussdörffer a. a. O. beschriebene Verbindung. Von den genannten Autoren ist bereits darauf hingewiesen worden, daß die Gegenwart des Orthosubstituenten sich u. a. in der geringeren Reaktionsfähigkeit des Hydrazins gegenüber Dichloressigsäure bemerkbar macht. Sowohl durch längeres Kochen wie auch durch nachträglichen Zusatz von überschüssigem, dichloressig-

22 Busch, Achterfeldt u. Seufert: Isom. Hydrazone etc.

saurem Kalium konnten wir die Ausbeute an Hydrazon etwas heben, doch wurden auch unter diesen Bedingungen kaum 20% vom angewandten Hydrazin an Hydrazonsäure gewonnen.

Umlagerungsversuche in methylalkoholischer Schwefelsäure. Nach 6stündigem Verweilen des Hydrazons in dem Reagens war kaum eine Einwirkung zu konstatieren; nach 4 Tagen war eine geringe Menge Ester entstanden, der nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 90° schmolz; die zurückgewonnene Hydrazonsäure erwies sich als unveränderte β -Form. Nach dem Schmelzpunkte des Esters zu urteilen, gehört auch dieser der β -Form an, denn die im Laufe dieser Arbeit untersuchten Ester der β -Hydrazonsäuren schmelzen durchweg unter 100°, die Isomeren zeigen einen erheblich höheren Schmelzpunkt. In dem vorliegenden β -Hydrazon haben wir bisher das einzige Beispiel, bei dem eine Umlagerung in die α -Form nicht eintritt.

p-Jodphenylhydrazon der Glyoxylsäure.

Das erforderliche p-Jodphenylhydrazin wurde aus dem schwierig zu beschaffenden p-Jodanilin durch Diazotieren und Reduktion der Diazoniumverbindung nach der V. Meyerschen Methode in befriedigender Ausbeute gewonnen. Die Einwirkung von Dichloressigsäure in ätzalkalischer Lösung verlief infolge partieller Zersetzung des Hydrazins wenig glatt. Aus 5 g Hydrazin wurden 0,8 g benzolschwerlösliche und 0,3 g benzollösliche Hydrazonsäure erhalten; erstere, die α -Verbindung, krystallisiert aus verdünntem Alkohol in orangefarbenen Nadelchen, die nach zweimaligem Umkrystallisieren bei 155° unter Zersetzung schmelzen. Sehr schwer löslich in Benzol, leicht in Aceton, weniger leicht in siedendem Alkohol, ziemlich schwer in Äther.

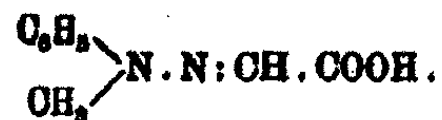
0,1795 g gaben 16,2 ccm N bei 20° und 729 mm.

Berechnet für $C_8H_7O_2N_2J$:	Gefunden:
N 9,68	9,89 %.

β -Verbindung. Aus Benzol in strohgelben Nadelchen, die unscharf dagegen 185° unter Aufschäumen schmelzen. Löslich in siedendem Benzol und Äther, leicht löslich in warmem Alkohol und Aceton. —

Versuche, aus Benzylhydrazin und Dichloressigsäure zu einem Alphyldrazon der Glyoxylsäure zu gelangen, führten zu keinem positiven Resultat. Beim Ansäuern der Reaktionsflüssigkeit fiel keine Hydrazonsäure aus, dagegen wies der auftretende starke Geruch nach Benzaldehyd darauf hin, daß das Benzylhydrazin sich zerlegt hatte.

Methylphenylhydrazon der Glyoxylsäure,



Methylphenylhydrazin vereinigt sich mit Dichloressigsäure in normaler Weise zu dem zu erwartenden Hydrazon. Gleichgültig, ob man die Reaktion in Gegenwart von Alkalihydroxyd, Alkalicarbonat oder -bicarbonat stattfinden läßt, es entsteht stets nur ein und dieselbe Hydrazonsäure. Die Ausbeute ist sehr gut bei Anwendung von Alkalilauge. Nach der Löslichkeit in Benzol zu schließen, dürfte die β -Form der Säure vorliegen. Das gewonnene Hydrazon krystallisiert aus Alkohol oder Äther-Petroläther in glänzenden, farblosen Blättern, aus Benzol in verfilzten, feinen Nadeln; es schmilzt bei 165° bis 167° unter Zersetzung. Löslich in siedendem Alkohol, Benzol, Äther, Chloroform und heißem Wasser, leicht löslich in Aceton, schwer in Petroläther.

0,2147 g gaben 0,4788 g CO₂ und 0,125 g H₂O.

0,1987 g gaben 26,4 ccm N bei 17° und 752 mm.

Berechnet für C ₉ H ₁₀ O ₂ N ₂ :		Gefunden:
C	60,67	60,76 %
H	5,61	6,51 „
N	15,78	15,90 „

Das Äthylphenylhydrazon der Glyoxylsäure ist bereits von Elbers¹⁾ und zwar aus Äthylphenylhydrazin und glyoxylsaurem Kalk gewonnen worden. Wir haben die Synthese mittels Dichloressigsäure ausgeführt, fanden in der Reaktionsflüssigkeit auch nur eine Hydrazonsäure vor, die sich identisch erwies mit der von Elbers beschriebenen.

¹⁾ Ann. Chem. 227, 356.

Schließlich haben wir noch das

Semicarbazon der Glyoxylsäure,
 $\text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{N} : \text{OH} \cdot \text{COOH}$,

nach unserem Verfahren aus Semicarbazid und Dichloressigsäure dargestellt in der Hoffnung, hier 2 Formen aufzufinden. Dieses Semicarbazon ist bereits von verschiedenen Forschern erhalten worden; Darapsky und Prabhakar¹⁾ haben schon darauf aufmerksam gemacht, daß die Angaben über den Schmelzpunkt dieser Verbindung von 235°—250° schwanken, sie selbst finden ihn bei 202°.

Da das Semicarbazid durch Ätzlauge verseift wird, ließen wir die Einwirkung der Dichloressigsäure bei Gegenwart von Pottasche vor sich gehen. Nach zweistündigem Kochen wurde die wäßrige Reaktionsflüssigkeit mit verdünnter Salzsäure angesäuert — das etwas wasserlösliche Semicarbazon schied sich hierbei nicht aus — und auf dem Wasserbade bis fast zur Trockne verdampft. Der Rückstand wurde durch Auslaugen mit wenig Wasser von Chlorkalium befreit, darauf die Semicarbazonglyoxylsäure mittels verdünnter Sodalösung aufgenommen; zurück bleibt hierbei Hydrazindicarbonamid, das in bekannter Weise aus Semicarbazid entstand. Aus der sodaalkalischen Lösung läßt sich nun durch Salzsäure das gesuchte Semicarbazon abscheiden; durch Umkrystallisieren aus siedendem Wasser wurde es in farblosen, glänzenden Blättchen erhalten, deren Schmelzpunkt wir wie Darapsky und Prabhakar bei 202°—208° fanden. Eine zur Kontrolle ausgeführte Stickstoffbestimmung zeigte, daß unser Präparat rein war.

0,1519 g gaben 42,5 ccm N bei 18° und 734,5 mm.

Berechnet für $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_3\text{N}_3$:	Gefunden:
N 82,06	81,74 %.

Die Ausbeute an Semicarbazon ist infolge partiellen Zerfalls des Semicarbazids mangelhaft, sie betrug ca. 60% der berechneten. Eine zweite Form des Semicarbazons wurde nicht gefunden.

Brenztraubensäurephenylhydrazon ist bisher nur in einer Form bekannt; aus den eingangs erörterten Gründen

¹⁾ Ber. 45, 2624.

war uns daran gelegen, das mögliche Isomere zu bekommen. Nach den oben mitgeteilten Erfahrungen durften wir hoffen, aus α -Dihalogenpropionsäure — wir wandten die relativ leicht zugängliche Dibromverbindung an — und Phenylhydrazin bei Gegenwart von Ätzlauge oder Alkalicarbonat unser Ziel zu erreichen, um so mehr, als der Äthylester des Brenztraubensäurephenylhydrazons bereits in zwei Formen existiert.¹⁾ Es ergab sich jedoch, daß immer nur ein und dieselbe Verbindung gebildet wird, das bekannte, längst von Emil Fischer direkt aus Brenztraubensäure und Phenylhydrazin erhaltene Hydraxon.

B. Isomere Hydrazone des Glyoxylsäuremethylesters.

Die Ester der Glyoxylsäurehydrazone lassen sich nicht direkt aus Dichloressigester und Hydrazinen gewinnen, da das bei dem Prozeß erforderliche Alkali naturgemäß die Verseifung des gewünschten Esters bedingt. Die Veresterung der Hydrazonsäuren mittels Alkohol und Mineralsäure liefert, wie oben gezeigt wurde, vorzugsweise die α -Formen der Ester, so daß dieser Weg nur zur Gewinnung der letzteren in Betracht kommt. Die gebräuchliche Esterifizierungsmethode, Einleitung von Salzsäure in die alkoholische Lösung der Säure, ist nicht anwendbar, da die Hydrazone hierbei teils zerlegt werden, teils eine unten näher erörterte Kondensation erfahren, dagegen leistet die Verwendung von Alkohol und Schwefelsäure nach E. Fischer und A. Speyer²⁾ gute Dienste. Für die Darstellung der β -Ester — wir haben unsere Untersuchung auf die Methylester beschränkt, da diese vermöge ihres guten Krystallisationsvermögens sich für unsere Zwecke ganz geeignet erwiesen — mußte deshalb Jodmethyl oder Dimethylsulfat herangezogen werden. Jodmethyl wirkt auf die Alkalisalze der Hydrazonglyoxylsäuren erst bei höherer Temperatur (bei 100° unter Druck) ein, wodurch wieder Umlagerungen hervorgerufen werden und Gemenge der beiden Esterformen entstehen können. Der Weg über die Silbersalze ist gangbar, doch haben wir die besten Resultate mit Hilfe von Dimethyl-

¹⁾ Simon, Compt. rend. 181, 682.

²⁾ Ber. 28, 8252.

sulfat erzielt, wenn man nach folgendem Verfahren arbeitet. Das Glyoxylsäurehydrazon wird in überschüssiger Sodalösung aufgenommen und mit Dimethylsulfat bei gewöhnlicher Temperatur auf der Schüttelmaschine behandelt, wobei das Schüttelgefäß zur Ableitung der entweichenden Kohlensäure mit einfach durchbohrtem Stopfen, Glasrohr und Schlauch versehen ist. Zunächst wird ungefähr die berechnete Menge Dimethylsulfat angewandt und dann im Verlauf von einigen Stunden weiter kleine Portionen im Überschuß hinzugefügt, indem man gleichzeitig Sorge trägt, daß die Flüssigkeit schwach alkalisch bleibt. Nach 7—8 stündigem Schütteln läßt man längere Zeit stehen, wobei der Ester sich krystallinisch absetzt. Auf diese Weise gelang es, die Ester in einer Ausbeute von 80—90% der berechneten Menge zu bekommen.

Die Hydrazonglyoxylsäureester zeigen weder basische noch saure Eigenschaften; durch Ätzlaugen werden sie leicht verseift, meist bereits bei gelindem Erwärmen. Sie schmelzen ohne Zersetzung.

α -Phenylhydrazon des Glyoxylsäuremethylesters,
 $C_6H_5.NH.N:CH.COOCH_3$.

Behufs Darstellung des Esters läßt man α -Glyoxylsäurephenylhydrazon in der 10fachen Menge einer Mischung aus 10 Teilen Methylalkohol und 1 Teil reiner konzentrierter Schwefelsäure 12 Stunden lang bei Zimmertemperatur stehen; die Anwendung höherer Temperatur vertragen die Hydrazonsäuren schlecht. Alsdann wird die Flüssigkeit mit Sodalösung übersättigt, wobei der entstandene Methylester krystallinisch abgeschieden wird, während geringe Mengen unveränderter Säure als Natriumsalz in Lösung bleiben. — Auch aus dem β -Glyoxylsäurehydrazon entsteht nach diesem Verfahren ganz überwiegend der gleiche Ester.

Der α -Ester krystallisiert aus Alkohol in farblosen Nadeln oder Blättchen, aus Benzol in flachen Nadeln, die bei 136° bis 137° schmelzen (ohne Zersetzung) und sich bei längerem Liegen bräunen. Die Substanz wird von Alkohol und Benzol in der Wärme leicht aufgenommen, sehr leicht von Äther, Aceton, Eisessig und Essigester, auch in Petroläther ist sie

etwas löslich. Harries¹⁾ hat den gleichen Ester gelegentlich der Oxydation des Fumarsäuremethylesters erhalten.

Behandelt man das Hydrazon in essigsaurer alkoholischer Lösung mit Zinkstaub, so erleidet es keine Veränderung, abgesehen davon, daß ein bereits gelb oder braun gefärbtes Präparat vollkommen rein und farblos zurückgewonnen wird, so daß diese Behandlung bei der Reinigung gute Dienste leisten kann.

β -Phenylhydrazonglyoxylsäuremethylester. Wir haben diesen Ester nach zwei Methoden dargestellt einerseits, indem wir auf das Silbersalz der β -Säure, das aus der wäßrigen Lösung des Natriumsalzes durch Silbernitrat als gelblicher Niederschlag gefällt wird, Jodmethyl in ätherischer Lösung einwirken ließen, andererseits nach dem oben angegebenen Verfahren mittels Dimethylfat. In beiden Fällen fiel der Ester als gelbes bis braungelbes Öl an, das nur geringe Neigung zum Krystallisieren zeigte; in wenig Petroläther gelöst, lieferte es in einer Kältemischung gelbliche Krystalle, die unscharf gegen 70° schmolzen. Da die β -Ester anderer Hydrazone sich leicht in reiner, krystalliner Form erhalten ließen, haben wir an diesen das Verhalten der β -Formen studiert.

aa. **m -Xylylhydrazone des Glyoxylsäuremethylesters,**
 $C_6H_4.NH.N:OH.CO.OCH_3$.

α -Form. Da die α -Xylylhydrazonglyoxylsäure nur in geringer Menge anfällt, außerdem bei der Reaktion zwischen Dichloressigsäure und Hydrazin die Verwendung von Alkali-carbonat anstatt Alkalihydroxyd meist mangelhafte Ausbeute an Hydrazon liefert, haben wir den α -Ester aus der β -Säure mittels methylalkoholischer Schwefelsäure (1:10) bereitet. Hierbei vollzieht sich die Veresterung unter gleichzeitiger partieller Umlagerung in das Isomere; es resultiert ein Gemenge beider Isomeren mit überwiegend Ester der α -Form. Beide Ester lassen sich sehr leicht trennen, da der α -Ester in siedendem Petroläther fast unlöslich, das Isomere dagegen leicht löslich ist.

Der α -Ester schießt aus Benzol in feinen, verfilzten, farb-

¹⁾ Ber. 36, 1886.

28 Busch, Achterfeldt u. Seufert: Isom. Hydrazone etc.

losen bis schwach gelblichen Nadelchen an, aus Alkohol erhält man etwas derbere, seidenglänzende Nadeln. Löslich in siedendem Benzol, leichter in warmem Alkohol. Der Schmelzpunkt steigt nach wiederholtem Umkrystallisieren auf 142°—148°.

0,0647 g gaben 8,1 ccm N bei 20° und 724 mm.

Berechnet für $C_{11}H_{14}O_2N_2$:	Gefunden:
N 18,59	18,65 %.

β -Form. Dargestellt aus der β -Hydrazonsäure mittels Dimethylsulfat in Sodalösung (vgl. oben). Der Ester setzt sich aus Alkohol in schönen, glasglänzenden Nadeln, aus Petroläther bei langsamem Verdunsten des Lösungsmittels in rhomboederähnlichen, durchsichtigen Krystallen ab, die zunächst schwach citronengelb gefärbt erscheinen, bei längerem Liegen aber orange bis orangebraun werden. (Auch der α -Ester färbt sich am Licht langsam gelb.) Schmp. 69°. Leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Solventien.

0,1192 g gaben 14,9 ccm N bei 22° und 738 mm.

Berechnet für $C_{11}H_{14}O_2N_2$:	Gefunden:
N 18,59	18,67 %.

Beide Ester wurden in essigsaurer, alkoholischer Lösung mit Zinkstaub behandelt, dabei auch die Temperatur auf 60° bis 70° gesteigert, in beiden Fällen die Substanzen aber unverändert zurückgewonnen. Sie verhalten sich in dieser Beziehung wie Benzalphenylhydrazon, das auch erst bei längerem Sieden in dem genannten Reduktionsgemisch angegriffen wird im Gegensatz zu Azoverbindungen, die bekanntlich spielend leicht reduziert werden.

ps-Cumylhydrazone des Glyoxylsäuremethylesters.

α -Form. Aus der β -Hydrazonsäure mittels methylalkoholischer Schwefelsäure, wobei die überwiegende Menge in die α -Form umgelagert wird. Die Trennung der isomeren Ester gelingt auch hier mittels Petroläther, in dem die α -Form kaum, die isomere relativ leicht löslich ist.

Hellgelbe bis grünlichgelbe Nadeln vom Schmp. 175°. Leicht löslich in Chloroform und Aceton, weniger leicht in siedendem Alkohol und Äther, ziemlich schwer in Benzol auch in der Wärme.

Busch, Achterfeldt u. Seufert: Isom. Hydrazone etc. 29

0,1657 g gaben 18,9 ccm N bei 17° und 781 mm.

Berechnet für $C_{11}H_{10}O_2N_2$:	Gefunden:
N 12,72	12,72 %.

β -Form. Aus der β -Hydrazonsäure mittels Dimethylsulfat. Aus Petroläther in gelbrötlichen, derben, spießigen Krystallen, aus Alkohol in schön ausgebildeten, glasglänzenden Nadeln oder Säulen. Durch Behandeln mit wenig Zinkstaub und Essigsäure wird die gelbrote, alkoholische Lösung hellgelb und der Ester krystallisiert nun in der gleichen hellcitronengelben Farbe aus wie das Isomere. Schmp. 86°. Leicht löslich in den gebräuchlichen Solventien.

0,1452 g gaben 16,4 ccm N bei 16° und 787 mm.

Berechnet für $C_{11}H_{10}O_2N_2$:	Gefunden:
N 12,72	12,76 %.

p-Bromphenylhydrazone des Glyoxylsäuremethylesters.

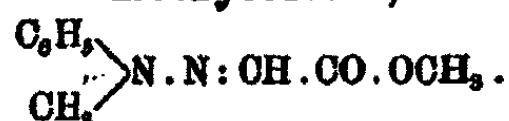
α -Form. Aus der α -Hydrazonsäure mittels Dimethylsulfat. Die Substanz krystallisiert aus Alkohol wie Benzol in glänzenden Nadelchen vom Schmp. 191°—192°. Der gleiche Ester resultierte aus beiden Bromphenylhydrazonglyoxylsäuren bei längerem Stehen ihrer Lösungen in methylalkoholischer Schwefelsäure.

0,1609 g gaben 0,2477 g CO_2 und 0,0548 g H_2O .

Berechnet für $C_7H_5O_2N_2Br$:	Gefunden:
C 42,02	41,99 %
H 3,50	3,77 „

β -Form. Aus der β -Hydrazonsäure mittels Dimethylsulfat. Der erhaltene Ester krystallisierte aus verdünntem Alkohol in glänzenden Blättchen vom Schmp. 102°.

Methylphenylhydrazon des Glyoxylsäuremethylesters,



Nachdem die Methylphenylhydrazon-glyoxylsäure (vgl. oben) nur in einer Form gewonnen werden konnte, haben wir unsere Versuche auf deren Methylester ausgedehnt in der Hoffnung, entweder durch die verschiedenen Methoden der Veresterung

30 Busch, Achterfeldt u. Seufert: Isom. Hydrazone etc.

der Säure oder durch Umlagerung des erhaltenen Esters unser Ziel zu erreichen. Die Hydrazonsäure wurde in der 10fachen Menge methylalkoholischer Schwefelsäure (1:10) warm gelöst, wobei sich eine dunkelrote Lösung bildete. Nachdem die Flüssigkeit 24 Stunden lang gestanden, wurde sie mit reichlich Wasser versetzt, wobei der Ester als rötliches, bald krystallinisch erstarrendes Öl ausfiel. Durch zweimaliges Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man schwach gelbliche, glasglänzende, derbe Krystalle, zu Drusen verwachsene Platten oder Säulen, deren Schmelzpunkt bei 61° — 62° liegt. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, schwer in Petroläther.

0,1479 g gaben 19,4 ccm N bei 16° und 761 mm.

Berechnet für $C_{10}H_{13}O_2N_2$:	Gefunden:
N 14,58	14,90 %.

Sowohl das ursprüngliche schwefelsaure Filtrat wie auch die alkoholischen Mutterlauge des Esters wurden ohne Erfolg auf die Anwesenheit eines Isomeren geprüft, auch bei der Esterifizierung der Hydrazonsäure mittels Dimethylsulfat in Sodalösung wurde ein mit obigem identischer Ester gewonnen. — Versuche, durch längeres Erhitzen der Substanz bei 100° , schließlich bei 150° eine partielle Umlagerung wie bei den übrigen Hydrazonglyoxylsäureestern herbeizuführen, führten ebenfalls zu keinem positiven Ergebnis.

C. Umlagerungen der Hydrazonglyoxylsäureester.

1. Verhalten im Schmelzfluß.

Der α -Phenylhydrazonglyoxylsäuremethylester lagert sich beim Erhitzen auf 145° — 150° partiell in die β -Form um. Aus der alkoholischen Schmelze kam neben der α -Form das Isomere als bräunliches Öl zur Abscheidung.

as. m-Xylylhydrazonglyoxylsäuremethylester.

Die α -Form wurde im Schwefelsäurebad einige Zeit bei 160° gehalten. Die heiße Benzollösung der Schmelze lieferte beim Erkalten unveränderte α -Verbindung, während dem Filtrat nach dem Verdunsten des Benzols durch Petroläther das durch Umlagerung entstandene Isomere entzogen wurde. Zum Vergleich wurde auch die

β -Form eine Stunde lang auf 150° erhitzt und darauf die Schmelze mit siedendem Petroläther behandelt. Der Rückstand erwies sich als α -Verbindung, ebenso kristallisierte von letzterer noch eine geringe Menge beim Erkalten der Petrolätherlösung aus, insgesamt 9% vom angewandten β -Hydrazon. Der Petroläther enthielt nunmehr fast reine β -Verbindung, die beim Verdunsten des Lösungsmittels in den schönen, hell citronengelben Krystallen zum Vorschein kam.

Beim β -Cumylhydrazon-glyoxylsäureester war bei 10 Minuten langem Erhitzen auf 175° eine Umlagerung in irgend erheblicher Menge nicht zu konstatieren, dagegen wurde das Isomere unter den gleichen Bedingungen zum weitaus größten Teil in die β -Verbindung umgelagert.

2. Verhalten in Lösung.

Während die Hydrazonglyoxylsäuren sich beim Erwärmen ihrer Lösungen mehr oder weniger leicht zersetzen, zeichnen sich hier die Ester durch große Beständigkeit aus, auch hinsichtlich der Erhaltung ihrer Konfiguration. Entsprechende Versuche wurden mit den beiden Formen des as. m-Xylylhydrazons des Glyoxylsäuremethylesters ausgeführt, die beide in Alkohol nach zweistündigem Sieden der Lösung keine Veränderung des Schmelzpunktes aufwiesen.

3. Verhalten gegen Mineralsäure.

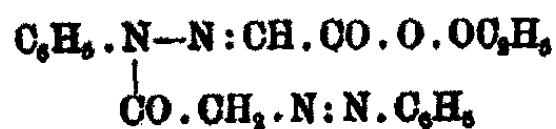
Die Versuche wurden zunächst in einer Mischung aus 10 Teilen Methylalkohol und 1 Teil Schwefelsäure, wie sie oben zur Veresterung der Hydrazonsäure benutzt wurde, angestellt; sie sollten die bei der Veresterung gemachten Beobachtungen näher verfolgen.

Versuche mit der α -Form des as. m-Xylylhydrazon-glyoxylsäuremethylesters. Der Ester blieb mit der 10fachen Menge methylalkoholischer Schwefelsäure 24 Stunden lang bei Zimmertemperatur stehen, dann wurde das Reaktionsprodukt durch Wasser ausgefällt, getrocknet und nun zur Lösung der entstandenen β -Verbindung mit Petroläther ausgezogen. Ungefähr 15% der α -Verbindung war in das Isomere umgelagert.

Der gleiche Versuch mit dem β -Ester ergab, daß in 20 Stunden sich etwa die Hälfte in die α -Form umgewandelt

hatte. Die Scheidung der Isomeren erreicht man immer am besten mittels siedendem Petroläther, in dem die α -Form kaum, die β -Form ziemlich leicht löslich ist. Ein weiterer Versuch in Methylalkohol mit Schwefelsäure erstreckte sich über vier Tage; hier war ein Gemenge aus $\frac{2}{3}$ α - und $\frac{1}{3}$ β -Form entstanden; ähnlich war das Ergebnis, als die Lösung einige Zeit bei 50° – 60° gehalten und schließlich, als sie mehrere Stunden lang auf dem Wasserbade erhitzt worden war. In methylalkoholischer Salzsäure ist die Umlagerungsgeschwindigkeit größer, so daß schon nach 10 Minuten ein erheblicher Anteil an α -Verbindung zu finden war; nach 17 Stunden enthielt das durch Wasser abgeschiedene Gemenge 58% α -Form. Ein ähnliches Resultat zeitigten Umlagerungsversuche beim ps-Cumylhydrazon; auch hier können die beiden Formen mittels Petroläther voneinander getrennt werden.

Arbeitet man mit sehr konzentrierter alkoholischer Salzsäure und läßt den Ester längere Zeit mit der Säure in Berührung, so findet eine Kondensation zwischen zwei Molekülen Ester unter Austritt von Alkohol statt. Aus dem α -Phenylhydrazon des Glyoxymethylesters erhielten wir so mit äthylalkoholischer Salzsäure einen in schön orangefarbenen, feinen Nadeln krystallisierenden Körper, dem wir folgende Konstitution beilegen:



Neben der erwähnten Kondensation ist unter dem Einfluß der äthylalkoholischen Salzsäure an der Carboxylgruppe die Methyl- durch die Äthylgruppe verdrängt worden. Die intensive Farbe der Verbindung deutet auf die Gegenwart einer Azogruppe hin; mit dieser Annahme steht im Einklang, daß die Substanz durch Zinkstaub und Essigsäure sehr leicht entfärbt wird. Das fragliche Kondensationsprodukt, das man als Benzolazoacetyl-phenylhydrazon des Glyoxylsäureäthylesters bezeichnen kann, wird in einer Ausbeute von ca. 70% des Ausgangsmaterials gewonnen, wenn man das α -Phenylhydrazon des Glyoxylsäuremethylesters mit der 4 bis 5 fachen Menge konzentrierter alkoholischer Salzsäure übergießt und die Flüssigkeit ca. 14 Tage lang bei Zimmertemperatur

stehen läßt. Der Ester geht nach einiger Zeit in Lösung, dafür beginnen dann die erwähnten orangeroten Nadeln sich abzuscheiden. Durch Umkrystallisieren aus siedendem absolutem Alkohol gewinnt man die Substanz vollkommen rein. Schmp. 154°. Schwer löslich in Alkohol, leicht in Benzol und Chloroform.

0,1275 g gaben 0,2995 g CO₂ und 0,0617 g H₂O.

0,1285 g gaben 18,8 ccm N bei 18° und 740 mm.

Berechnet für C ₁₁ H ₁₃ O ₃ N ₁ :		Gefunden:
O	63,90	64,05 %
H	5,29	5,41 "
N	16,57	16,71 "

Molekulargewichtsbestimmung nach der Gefriermethode in Benzol:

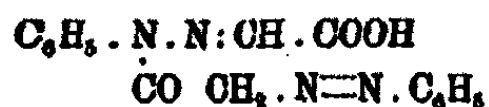
I. 0,2887 g gaben in 20,85 g Benzol: 0,18° Depression.

II. 0,4683 g gaben in 20,85 g Benzol: 0,32° Depression.

Berechnet:	Gefunden:	
	I.	II.
M.-G. 888	832	868.

Anstatt des Methylsters kann man bei obigem Kondensationsprozeß auch die Hydrazonglyoxylsäure als Ausgangsmaterial nehmen, es resultiert das gleiche Produkt, zugleich ein Beweis, daß die fragliche Reaktion von einer Umwandlung des Methyl- in den Äthylester begleitet ist.

Durch schwaches Erwärmen mit verdünnter Kalilauge wird der Ester der Azoverbindung leicht verseift, beim Ansäuern der alkalischen Lösung fällt die Carbonsäure



aus; sie schießt aus siedendem absoluten Alkohol in orangeroten Nadeln an, die bei 225° unter lebhaftem Aufschäumen schmelzen.

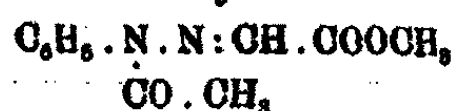
0,1288 g gaben 21 ccm N bei 16° und 728 mm.

Berechnet für C ₁₁ H ₁₁ O ₃ N ₁ :	Gefunden:
N 18,07	18,19 %.

4. Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf die Ester der Hydrazonglyoxylsäuren.

Essigsäureanhydrid wirkt auf die Ester bei gewöhnlicher Temperatur nicht ein; in der Wärme erfolgt Acetylierung, bei den β -Hydrazonen unter gleichzeitiger Umlagerung in die α -Form.

α -Phenylhydrazon des Glyoxylsäuremethylesters wurde mit Essigsäureanhydrid unter Zusatz von geschmolzenem Natriumacetat eine Stunde lang unter Rückfluß gekocht, das Anhydrid darauf durch Aufkochen der mit Wasser verdünnten Flüssigkeit zerstört und die Essigsäure durch Soda neutralisiert. Hierbei fällt die Acetylverbindung



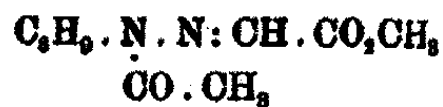
als langsam erstarrendes Öl aus. Sie krystallisiert aus verdünntem Alkohol in weißen Nadeln vom Schmp. 105°. Leicht löslich in den meisten organischen Solventien, mit Ausnahme von Petroläther, auch etwas löslich in siedendem Wasser.

0,1524 g gaben 17,3 ccm N bei 18° und 788 mm.

Berechnet für $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{O}_4\text{N}_2$:	Gefunden:
N 12,78	12,84 %.

Suspendiert man die Acetylverbindung in Alkohol und gibt einige Tropfen Kalilauge hinzu, so geht die Substanz bereits bei ganz gelindem Erwärmen unter Abspaltung der Acetylgruppe in Lösung. Durch Wasser wird der α -Ester ausgefällt.

Aus den beiden *as.* *m*-Xylylhydrazonen des Glyoxylsäuremethylesters wurde ein und dieselbe Acetylverbindung



gewonnen. Sie bildet, aus verdünntem Alkohol krystallisiert, farblose Nadeln oder Prismen, die bei 88° schmelzen. In der oben angegebenen Weise vorsichtig mit Alkali behandelt, liefert sie den α -Ester zurück.

0,1491 g gaben 14,8 ccm N bei 18° und 787 mm.

Berechnet für $\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{O}_4\text{N}_2$:	Gefunden:
N 11,29	11,29 %.

D. Verhalten der Glyoxylsäurehydrazone und ihrer Ester gegen salpetrige Säure.

Phenylhydrazone der Glyoxylsäure.

Das α -Hydrazon wird, wie Busch und Meussdörffer¹⁾ bereits festgestellt haben, durch salpetrige Säure in Phenylazoformaldoxim übergeführt. Wir haben nun auch die seinerzeit noch nicht bekannte β -Verbindung in der gleichen Weise behandelt. 1g Hydrazonsäure wurde in 50 ccm Wasser mit einigen Tropfen Kalilauge in Lösung gebracht, überschüssiges Nitrit hinzugefügt und nun unter Kühlung mit Essigsäure angesäuert. Dabei beginnt das Oxim bald in orange-gelben, feinen Nadeln auszukristallisieren, durch Zusatz von etwas Salzsäure kann die Abscheidung schließlich beschleunigt werden. Das erhaltene Produkt erwies sich identisch mit dem bekannten Phenylazoformaldoxim. Irgend ein Unterschied in dem Verhalten beider Hydrazonsäuren auch in Bezug auf die Menge des anfallenden Oxims war nicht zu beobachten.

α -Phenylhydrazon des Glyoxylsäuremethylesters. Der Ester wurde in Alkohol gelöst, Salzsäure und dann unter Eiskühlung wäßrige Nitritlösung im Überschuß hinzugegeben. Nachdem die Flüssigkeit noch einige Minuten in Eiswasser gestanden, wurde sie mit Wasser versetzt; dabei fiel die größere Hälfte des Esters unverändert wieder aus. Das Filtrat, ammoniakalisch gemacht, lieferte das Oxim des Esters als kristalline, rote Masse, die aus verdünntem Alkohol in rubinroten Krystallen vom Schmp. 136° sich absetzt. Ziemlich leicht löslich in den gebräuchlichen Solventien mit Ausnahme von Petroläther. Konzentrierte Salzsäure löst mit schön blauvioletter Farbe, die nach längerem Stehen verschwindet (Übergang in chlorierte Hydrazoverbindung). Das Reaktionsprodukt ist der erwartete Benzolazoformaldoxim-carbonsäuremethylester, $C_6H_5.N=N.C(:N.OH).CO.OCH_3$.

0,1215 g gaben 21,8 ccm N bei 19° und 788 mm.

Berechnet für $C_6H_5O_2N_2$:
N 20,29

Gefunden:
20,87 %.

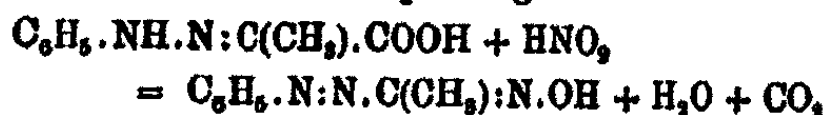
¹⁾ Dies Journ. [2] 75, 134.

36 Busch, Achterfeldt u. Seufert: Isom. Hydrazone etc.

Die Ausbeute an Oxim ist recht mangelhaft, konnte auch bei weiteren Versuchen nicht merklich gehoben werden. Wählte man Essigsäure anstatt Salzsäure bei der Reaktion, so entstand überhaupt kein Oxim, auch die Anwendung von Amylnitrit hatte keinen Erfolg. Bei sehr großem Überschuß an Nitrit kamen bräunliche, seidenglänzende Nadeln zur Abscheidung, die sich gelbrot in Alkohol lösten, an der Luft aber so schnell verschmierten, daß sie einstweilen nicht weiter untersucht wurden.

as. m-Xylylhydrazone des Glyoxylsäuremethyl-esters. Unter den oben angegebenen Bedingungen mit Nitrit behandelt, lieferte die α -Form des Hydrazons beim Verdünnen der alkoholischen Flüssigkeit mit reichlich Wasser ein dunkelrotes, dickflüssiges Öl, das sich aus konzentriert alkoholischer Lösung in rubinroten Krystalldrüsen absetzte. Schmp. 152°. Die Lösung in konz. Salzsäure ist dunkelblau. Die β -Verbindung lieferte Oxim nicht in isolierbarer Menge, die Substanz wurde vielmehr zum größten Teil unverändert zurückgewonnen. Die rötliche Färbung der mit Ammoniak übersättigten Reaktionsflüssigkeit deutete auf die Gegenwart von Spuren des Oxims hin.

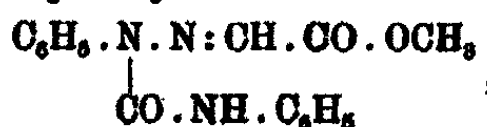
ps-Cumylhydrazone des Glyoxylsäureesters. 0,2 g α -Verbindung wurden in Alkohol gelöst, 0,1 g Nitrit und dann unter Eiskühlung Salzsäure hinzuge tropft. Auf vorsichtigen Zusatz von Wasser fiel bald ein gelbes, krystallinisches Produkt aus, das sich in Alkohol bei gelindem Erwärmen zu einer dunkelroten Flüssigkeit löste, aus der sich beim Erkalten schöne, spießige Krystalle von der Farbe der Chromsäure absetzten. Die Substanz erweicht über 165°, schmilzt bei 170° und besitzt alle Kennzeichen des erwarteten Oxims. — Die Untersuchung des erwähnten gelben Zwischenproduktes wurde aus Mangel an entsprechenden Mengen Hydrazonester einstweilen aufgeschoben. — Die β -Form des Hydrazons wurde auch hier durch salpetrige Säure nicht merklich angegriffen. — Das Methylphenylhydrazone der Glyoxylsäure verhält sich gegen salpetrige Säure vollkommen indifferent, ebenso sein Methylester, dagegen erhielten wir aus Brenztraubensäurephenylhydrazone unter Abspaltung von Kohlensäure



das bereits von Bamberger und Grob¹⁾ auf anderem Wege erhaltene Phenylazo-acetaldoxim vom Schmp. 117°—118°. Die Reaktion verläuft hier also vollkommen analog wie bei den Hydrazonen der Glyoxylsäure. Auch die Ester der Brenztraubensäurehydrazone reagieren mit salpetriger Säure, die ziemlich unbeständigen Reaktionsprodukte werden gegenwärtig untersucht.

E. Anlagerung von Phenylcyanat.

Nachdem alle Versuche, die Hydrazone der Glyoxylsäure oder deren Salze mit Phenylcyanat in Reaktion zu bringen, gescheitert waren, haben wir von dem eingangs erörterten Gesichtspunkte aus die entsprechenden Ester in die Harnstoffabkömmlinge überzuführen versucht. Bei dem zunächst herangezogenen Phenylhydrazon des Glyoxylsäuremethylesters zeigte sich, daß Cyanat weder direkt noch in siedendem Benzol einwirkt, daß dagegen durch direktes Erhitzen der Komponenten auf 120° die Addition erfolgt. Man hält die Schmelze etwa 10 Minuten lang bei der angegebenen Temperatur, wäscht unverändertes Cyanat mittels Petroläther weg und krystallisiert das Reaktionsprodukt aus Alkohol um. Das entstandene Diphenylsemicarbazon,



bildet farblose, glänzende Nadeln vom Schmp. 159°. Leicht löslich in siedendem Methyl- und Äthylalkohol sowie in Benzol, weniger leicht in Äther, schwer in Petroläther.

0,1178 g gaben 14,8 ccm N bei 18° und 748 mm.

Berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}_3$:		Gefunden:
N	14,14	14,18 %.

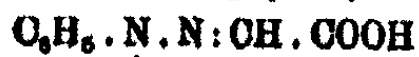
Als wir bei obigen Anlagerungsversuchen die Temperatur auf 150°—160° steigen ließen, blieb nach der Entfernung des unveränderten Cyanats ein bräunliches, nicht erstarrendes Öl zurück, in dem wir die durch Umlagerung entstandene β -Form des Hydrazonglyoxylsäureesters vermuten; danach wäre anzunehmen, daß diese Cyanat nicht zu addieren vermag. Das

¹⁾ Ber. 85, 70.

38 Busch, Achterfeldt u. Senfert: Isom. Hydrazone etc.

Diphenylsemicarbazon wird in verdünnt alkoholischer Lösung bei Gegenwart von etwas Kalilauge bereits bei ganz gelindem Erwärmen verseift; aus der mit Salzsäure angesäuerten Flüssigkeit fällt die

Diphenylsemicarbazonglyoxylsäure,



direkt krystallin aus; sie löst sich leicht in siedendem Alkohol und schießt daraus in langen, farblosen Nadeln an, die bei 191° unter Aufschäumen schmelzen, nachdem sie sich vor der Verflüssigung bereits stark gebräunt haben.

0,1586 g gaben 20 ccm N bei 18° und 739 mm.

Berechnet für $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N}_3$:

N 14,84

Gefunden:

14,95 %.

Unsere Bemühungen, aus den beiden Formen des Xylylhydrazonglyoxylsäureesters die entsprechenden Semicarbazone zu gewinnen, blieben erfolglos, ebensowenig gelang es, Phenylcyanat an das entsprechende α -Cumylhydrazon anzulagern, während aus der β -Form bei einer Temperatur von 170° bis 180° geringe Mengen des Semicarbazons (Nadeln vom Schmp. 215°—216°) entstanden. Unter den obwaltenden Umständen haben wir die Versuche abgebrochen, da unserem Ziele, die Konfigurationsbestimmung der beiden Hydrazonformen, auf diesem Wege nicht näher zu kommen war. —

In dem Bestreben, die Hydrazone des Glyoxylsäureanilids kennen zu lernen und auch bei diesen nach isomeren Formen zu fahnden, haben wir schließlich noch

Dichloracetanilid und Phenylhydrazin

miteinander in Reaktion zu bringen gesucht. Da bei Gegenwart von Ätzlauge das Anilid zu leicht verseift wird, wandten wir Pyridin, dann Pottasche zur Bindung frei werdender Salzsäure an. Nach zweistündigem Kochen in verdünnt alkoholischer Lösung war das Dichloracetanilid noch meist unverändert; als das Erhitzen noch einige Stunden lang fortgesetzt wurde, machte sich starker Isonitrilgeruch bemerkbar. Die Flüssigkeit blieb nun, nachdem sie mit Essigsäure angesäuert und mit Wasser versetzt worden war, über Nacht offen stehen.

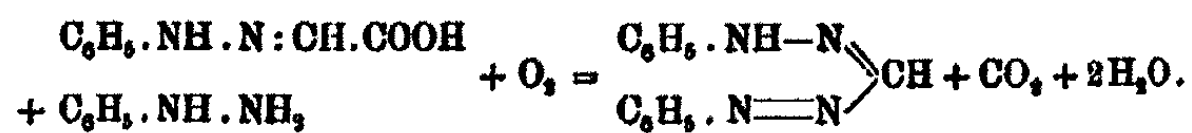
Busch, Achterfeldt u. Seufert: Isom. Hydrazone etc. 39

Dabei hatte sich eine dunkelrote Masse abgeschieden, die aus alkoholischer Lösung schön rote, zu Drusen vereinigte Nadeln vom Schmp. 115°—116° lieferte. Eigenschaften und Zusammensetzung des Körpers zeigten, daß Formazylwasserstoff vorlag.

0,1842 g gaben 29,6 ccm N bei 19° und 737 mm.

Berechnet für C ₁₂ H ₁₂ N ₄ :	Gefunden:
N 25,00	25,01 %.

Die Bildung des Formazylwasserstoffs ist in der Weise zu erklären, daß indermediär entstandenes Phenylhydrazon-glyoxylsäureanilid — vor oder nach der Verseifung zur entsprechenden Hydrazonsäure — sich mit der äquimolekularen Menge unveränderten Phenylhydrazins unter der Wirkung des Luftsauerstoffs zum Formazylkomplex oxydiert hat unter gleichzeitiger Abspaltung von Kohlensäure, entsprechend folgendem Formelbild:



Entsprach diese Annahme dem wirklichen Verlauf des Prozesses, so mußte unter den angegebenen Bedingungen Formazylwasserstoff auch direkt aus Phenylhydrazon-glyoxylsäure und Phenylhydrazin zu erhalten sein. Das ist tatsächlich der Fall. Läßt man nämlich eine verdünnt alkoholische Lösung äquimolekularer Mengen der genannten Verbindungen nach Ansäuern mit Essigsäure in einem offenen Gefäß stehen, so ist nach 24 Stunden bereits eine erhebliche Menge von Formazylwasserstoff in der Flüssigkeit zu finden; bei entsprechender Konzentration der Lösung kommt er direkt in schön roten Nadeln zur Abscheidung.

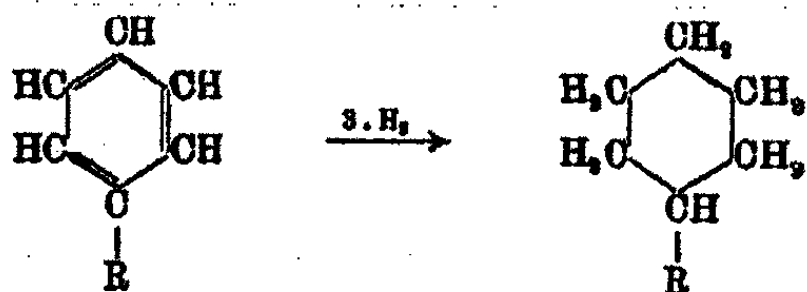
Mitteilung aus dem chemischen Laboratorium
der Universität Christiania.

Über einige höhere Homologe des Cyclohexans;

von

O. M. Halse.

In einer früheren Mitteilung¹⁾ habe ich eine Reihe höhere Benzolhomologe beschrieben. Auf Veranlassung von Herrn Dr. Böttker habe ich jetzt diese Kohlenwasserstoffe durch Wasserstoffanlagerung in die entsprechenden Cyclohexanhomologe übergeführt:



Dabei kam das Verfahren von Willstätter²⁾ zur Verwendung, das langsam, aber sicher, zum Ziele führte. Das als Katalyt dienende Platinschwarz wurde nach Löw³⁾ dargestellt.

Die Versuchsanordnung war auch im großen und ganzen dieselbe wie bei Willstätter. Der aus reinem Zink und reiner Schwefelsäure entwickelte Wasserstoff wurde aus dem Gasometer in ein zylindrisches Meßgefäß von etwa 600 ccm Rauminhalt geleitet. Durch ein Glasrohr mit Dreiweghahn steht das Meßgefäß mit der Wasserstrahlpumpe und mit der Schüttelflasche in Verbindung.

5 ccm Benzolkohlenwasserstoff, in 10 ccm Eisessig gelöst, wurden etwa 0,5 g Platinschwarz zugesetzt. Beim Schütteln wird der Wasserstoff anfangs ziemlich rasch aufgenommen, 200—300 ccm in der Stunde. Die Absorptionsgeschwindigkeit nimmt aber bald ab, und eine neue Menge Platinschwarz muß

¹⁾ Dies. Journ. [2] 89, 451.

²⁾ Ber. 45, 1471.

³⁾ Ber. 28, 289.

Halse: Über einige höhere Homologe des Cyclohexans. 41

meistens zugesetzt werden, um die berechnete Quantität Wasserstoff hinzu zu addieren. Das Erreichen dieses Punktes ist leicht wahrnehmbar, weil hier jede Absorption auf einmal aufhört. Der Wasserstoffverbrauch war immer ein wenig größer als berechnet, wahrscheinlich, weil auch das Lösungsmittel zum kleinen Teil reduziert wurde. Die hydrierten Kohlenwasserstoffe sind in Eisessig sehr wenig löslich und scheiden sich deswegen während des Vorganges allmählich aus. Ist die Reaktion beendet, so wird mit Äther aufgenommen, das Platinschwarz abfiltriert und mit Äther ausgewaschen. Die ätherische Lösung wird im Scheidetrichter mit verdünnter Natronlauge gewaschen, abgetrennt und über Chlorcalcium getrocknet. Der Äther wird abdestilliert, und der zurückgebliebene Kohlenwasserstoff unter vermindertem Druck fraktioniert. Er siedet gewöhnlich konstant bis zum letzten Tropfen. Die Ausbeuten waren immer annähernd quantitativ.

Da die erhaltenen Kohlenwasserstoffe sämtlich die allgemeine Formel C_nH_{2n} besitzen, haben sie alle dieselbe procentische Zusammensetzung. Die Bestimmung der molekularen Refraktion nach der bekannten Formel:

$$R_m = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{d}$$

bietet nun ein ausgezeichnetes Mittel, um die Reinheit derselben kontrollieren zu können. Wie erwartet, liegen die Werte der Brechungsindices bedeutend niedriger bei den hydrierten als bei den entsprechenden ungesättigten Kohlenwasserstoffen. Sie sinken im Durchschnitt von 1,495 auf 1,460. Entsprechend sinken die respektiven Dichten von 0,88 auf 0,83.

Sämtliche hydrierten Kohlenwasserstoffe sind farblose Flüssigkeiten von schwach benzinähnlichem Geruch; sie lösen sich in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln, nur nicht in Eisessig.

Tertiärbutylcyclohexan (Trimethylcyclohexylmethan),



4 g Tertiärbutylbenzol wurden in 10 g Eisessig gelöst und zweimal 0,50 g Platinschwarz zugesetzt.

42 Halse: Über einige höhere Homologe des Cyclohexans.

Im Laufe von ungefähr 7 Stunden wurden 2990 ccm Wasserstoff absorbiert. Berechnet: 2800 ccm Wasserstoff.

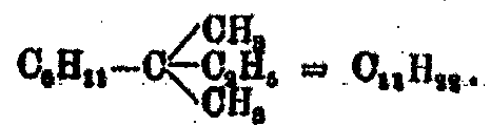
Die ganze Menge des gebildeten Kohlenwasserstoffs destillierte bei 166°—167°. Er hat also ungefähr denselben Siedepunkt wie Tertiärbutylbenzol.

Berechnet für C ₁₀ H ₂₀ :		Gefunden: ¹⁾
C	85,59	85,82 %
H	14,41	14,10 „

Sein spezifisches Gewicht ist $d_{40}^{160} = 0,8805$, sein Brechungsindex $n_{[D]}^{160} = 1,45592$ und das molekulare Brechungsvermögen ist somit:

$$R_m = 45,84. \text{ Berechnet für C}_{10}\text{H}_{20}: R_m = 46,18.$$

Tertiäramylcyclohexan (Dimethyläthylcyclohexylmethan),



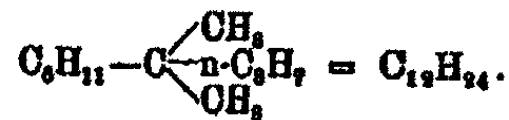
4,87 g tertiäres Amylbenzol wurden im Laufe eines Tages vollständig hydriert; es wurden 2140 ccm Wasserstoff eingeführt. Berechnet: 2096 ccm Wasserstoff.

Berechnet für C ₁₁ H ₂₂ :		Gefunden:
C	85,59	85,89 %
H	14,41	14,15 „

Der Siedepunkt liegt bei 191°—192° und das spezifische Gewicht ist $d_{40}^{160} = 0,8228$. Sein Brechungsindex ist $n_{[D]}^{160} = 1,4588$ und das molekulare Brechungsvermögen somit:

$$R_m = 50,74. \text{ Berechnet für C}_{11}\text{H}_{22}: R_m = 50,80.$$

Tertiärhexylcyclohexan (Dimethyl-n-propylcyclohexylmethan),



4,40 g tertiäres Hexylbenzol wurden im Laufe eines Tages hydriert; es wurden 2000 ccm Wasserstoff eingeführt. Berechnet: 1928 ccm Wasserstoff.

Berechnet für C ₁₃ H ₂₆ :		Gefunden:
C	85,59	85,89 %
H	14,41	14,25 „

¹⁾ Die Verbrennungen wurden sämtlich nach Dennstedt im elektrischen Ofen ausgeführt.

Halse: Über einige höhere Homologe des Cyclohexans. 43

Der Siedepunkt liegt bei 206–207° und das spezifische Gewicht ist $d_{40}^{16} = 0,8972$. Der Brechungsindex ist $n_{[D]}^{16} = 1,4670$ und das molekulare Brechungsvermögen somit:

$$R_m = 55,78. \text{ Berechnet für } C_{13}H_{24}: R_m = 55,42.$$

Tertiärhexylcyclohexan (Methyldiäthylcyclohexylmethan),



4,88 g tertiäres Hexylbenzol hatten nach vollständiger Hydrierung 2015 ccm Wasserstoff aufgenommen gegen berechnete 1920 ccm.

Berechnet für $C_{13}H_{24}$:	Gefunden:
C 85,59	85,29 %
H 14,41	14,07 „

Der Siedepunkt liegt bei 207°–208° und das spezifische Gewicht ist $d_{40}^{16} = 0,8810$. Sein Brechungsindex ist $n_{[D]}^{16} = 1,4574$ und das molekulare Brechungsvermögen ist somit:

$$R_m = 55,16. \text{ Berechnet für } C_{13}H_{24}: R_m = 55,42.$$

Tertiärheptylcyclohexan (Triäthylcyclohexylmethan),



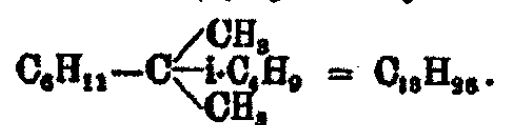
4,82 g tertiäres Heptylbenzol wurden im Laufe eines Tages vollständig hydriert und hatten dabei 1775 ccm Wasserstoff aufgenommen. Berechnet: 1747 ccm Wasserstoff.

Berechnet für $C_{19}H_{38}$:	Gefunden:
C 85,59	85,42 %
H 14,41	14,18 „

Der Siedepunkt liegt bei 222°–223° und das spezifische Gewicht ist $d_{40}^{16} = 0,8988$. Sein Brechungsindex ist $n_{[D]}^{16} = 1,4658$ und das molekulare Brechungsvermögen ist somit:

$$R_m = 60,14. \text{ Berechnet für } C_{19}H_{38}: R_m = 60,08.$$

Tertiärheptylcyclohexan (Dimethylisobutylcyclohexylmethan),



4,37 g tertiäres Heptylbenzol wurden im Laufe eines Tages vollständig hydriert; es wurden 1810 ccm Wasserstoff aufgenommen. Berechnet: 1763 ccm Wasserstoff.

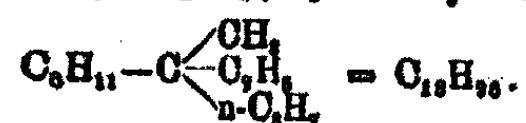
44 Halse: Über einige höhere Homologe des Cyclohexans.

Berechnet für $C_{13}H_{26}$:		Gefunden:
C	85,59	85,71 %
H	14,41	14,20 „

Der Siedepunkt liegt bei 220° – 221° und das spezifische Gewicht ist $d_{4}^{16^{\circ}} = 0,8804$. Sein Brechungsindex ist $n_{[D]}^{16^{\circ}} = 1,4680$ und demnach ist das molekulare Brechungsvermögen:

$$R_m = 59,87. \text{ Berechnet für } C_{13}H_{26}: R_m = 60,08.$$

Tertiärheptylcyclohexan (Methyläthyl-n-propylcyclohexylmethan),



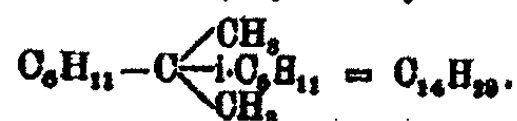
4,41 g tertiäres Heptylbenzol nahmen 1850 ccm Wasserstoff auf. Berechnet: 1780 ccm.

Berechnet für $C_{13}H_{26}$:		Gefunden:
C	85,59	84,92 %
H	14,41	14,17 „

Der Siedepunkt liegt bei 224° – 226° und das spezifische Gewicht ist $d_{4}^{16^{\circ}} = 0,8406$. Sein Brechungsindex ist $n_{[D]}^{16^{\circ}} = 1,4646$ und demnach ist das molekulare Brechungsvermögen:

$$R_m = 59,88. \text{ Berechnet für } C_{13}H_{26}: R_m = 60,08.$$

Tertiäroctylcyclohexan (Dimethylisoamylcyclohexylmethan),



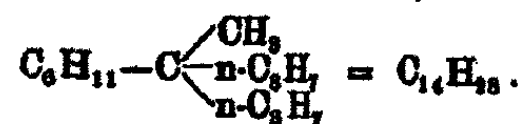
4,42 g tertiäres Octylbenzol nahmen 1605 ccm Wasserstoff auf. Berechnet: 1583 ccm.

Berechnet für $C_{14}H_{28}$:		Gefunden:
C	85,59	85,72 %
H	14,41	14,10 „

Der Siedepunkt liegt bei 194° – 195° unter 30 mm und das spezifische Gewicht ist $d_{4}^{16^{\circ}} = 0,8512$. Sein Brechungsindex ist $n_{[D]}^{23^{\circ}} = 1,4685$ und das molekulare Brechungsvermögen somit:

$$R_m = 64,14. \text{ Berechnet für } C_{14}H_{28}: R_m = 64,65.$$

Tertiärbutylcyclohexan (Methyldi-n-propylcyclohexylmethan),



Halse: Über einige höhere Homologe des Cyclohexans. 45

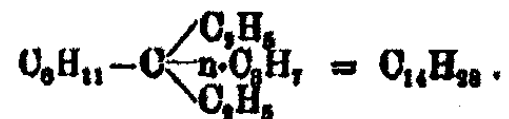
4,85 g tertiäres Octylbenzol nahmen 1580 ccm Wasserstoff auf. Berechnet 1584 ccm.

Berechnet für $C_{14}H_{28}$:		Gefunden:
C	85,59	85,84 %
H	14,41	14,05 „

Der Siedepunkt liegt bei 115° – 116° unter 18 mm, und das spezifische Gewicht ist $d_{\frac{19^{\circ}}{4^{\circ}}} = 0,8483$. Sein Brechungsindex ist $n_{[D]}^{20^{\circ}} = 1,4717$; demnach ist das molekulare Brechungsvermögen:

$$R_m = 64,78. \text{ Berechnet für } C_{14}H_{28}: R_m = 64,65.$$

Tertiäroctylcyclohexan
(Diäthyl-n-propylcyclohexylmethan),



4,87 g tertiäres Octylbenzol absorbierten während der Hydrierung 1680 ccm Wasserstoff; berechnet: 1560 ccm.

Berechnet für $C_{14}H_{28}$:		Gefunden:
C	85,59	85,87 %
H	14,41	14,24 „

Der Siedepunkt liegt zwischen 114° – 116° bei 18 mm, und das spezifische Gewicht ist $d_{\frac{19^{\circ}}{4^{\circ}}} = 0,8547$. Sein Brechungsindex ist $n_{[D]}^{20^{\circ}} = 1,4754$; demnach ist das molekulare Brechungsvermögen:

$$R_m = 64,88. \text{ Berechnet für } C_{14}H_{28}: R_m = 64,65.$$

Tertiärnonylcyclohexan
(Methyläthylisoamylcyclohexylmethan),



4,40 g tertiäres Nonylbenzol nahmen 1550 ccm Wasserstoff auf gegen berechnete 1528 ccm.

Berechnet für $C_{15}H_{30}$:		Gefunden:
C	85,59	85,88 %
H	14,41	14,11 „

Der Siedepunkt liegt bei 120° – 121° bei 10 mm, und das spezifische Gewicht ist $d_{\frac{19^{\circ}}{4^{\circ}}} = 0,8717$. Sein Brechungsindex ist $n_{[D]}^{20^{\circ}} = 1,4871$; das molekulare Brechungsvermögen ist somit:

$$R_m = 69,88. \text{ Berechnet für } C_{15}H_{30}: R_m = 69,27.$$

46 Halse: Über einige höhere Homologe des Cyclohexans.

Tertiärnonylcyclohexan
(Äthyl-di-n-propylcyclohexylmethan),



4,34 g tertiäres Nonylbenzol nahmen 1555 ccm Wasserstoff auf; berechnet: 1515 ccm.

Berechnet für $C_{15}H_{30}$:		Gefunden:
C	85,59	85,71 %
H	14,41	14,38 „

Der Siedepunkt liegt zwischen 129° – 130° bei 18 mm, und das spezifische Gewicht ist $d_{40}^{19^\circ} = 0,8376$. Sein Brechungsindex ist $n_{[D]}^{23^\circ} = 1,4598$; das molekulare Brechungsvermögen ist demnach:

$$R_m = 68,72. \text{ Berechnet für } C_{15}H_{30}: R_m = 69,27.$$

Tertiärdecylcyclohexan
(Methyl-diisobutylcyclohexylmethan),



4,37 g tertiäres Decylbenzol nehmen 1475 ccm Wasserstoff auf. Berechnet: 1428 ccm Wasserstoff.

Berechnet für $C_{16}H_{32}$:		Gefunden:
C	85,59	85,47 %
H	14,41	14,58 „

Der Siedepunkt liegt zwischen 133° – 135° bei 11 mm und das spezifische Gewicht ist $d_{40}^{19^\circ} = 0,8396$. Sein Brechungsindex ist $n_{[D]}^{23^\circ} = 1,4622$ und das molekulare Brechungsvermögen ist somit:

$$R_m = 73,46. \text{ Berechnet für } C_{16}H_{32}: R_m = 73,89.$$

Tertiärdecylcyclohexan (Tripropylcyclohexylmethan),



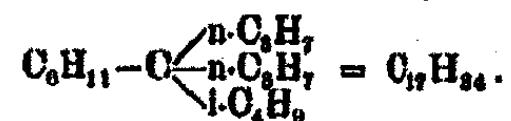
4,35 g tertiäres Decylbenzol absorbierten 1475 ccm Wasserstoff gegen berechnete 1417 ccm.

Berechnet für $C_{16}H_{32}$:		Gefunden:
C	85,59	84,38 %
H	14,41	14,68 „

Der Siedepunkt liegt zwischen 133° – 135° bei 11 mm und das spezifische Gewicht ist $d_{40}^{19^\circ} = 0,8382$. Sein Brechungsindex ist $n_{[D]}^{23^\circ} = 1,4606$ und das molekulare Brechungsvermögen ist somit:

$$R_m = 73,87. \text{ Berechnet für } C_{16}H_{32}: R_m = 73,89.$$

Tertiärundecylcyclohexan
(Di-n-propylisobutylcyclohexylmethan),



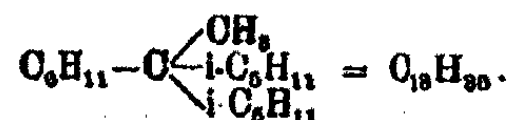
4,87 g tertiäres Undecylbenzol addierten 1380 ccm Wasserstoff gegen berechnete 1388 ccm.

Berechnet für $C_{17}H_{34}$:		Gefunden:
C	85,59	85,87 %
H	14,41	14,35 „

Der Siedepunkt liegt zwischen 148° – 150° bei 10 mm und das spezifische Gewicht ist $d_{4}^{20} = 0,8441$. Sein Brechungsindex ist $n_{D}^{20} = 1,4668$ und das molekulare Brechungsvermögen ist somit:

$$R_m = 78,15. \text{ Berechnet für } C_{17}H_{34}: R_m = 78,51.$$

Tertiärdodecylcyclohexan
(Methylisooamylcyclohexylmethan),



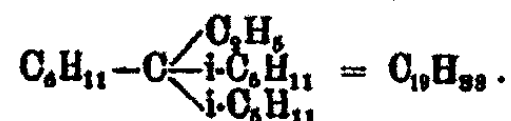
4,86 g tertiäres Dodecylbenzol nahmen 1280 ccm Wasserstoff auf; berechnet 1257 ccm.

Berechnet für $C_{18}H_{38}$:		Gefunden:
C	85,59	85,91 %
H	14,41	14,78 „

Der Siedepunkt liegt zwischen 156° – 158° bei 12 mm und das spezifische Gewicht ist $d_{4}^{20} = 0,8440$. Sein Brechungsindex ist $n_{D}^{20} = 1,4668$ und das molekulare Brechungsvermögen ist somit:

$$R_m = 82,88. \text{ Berechnet für } C_{18}H_{38}: R_m = 83,18.$$

Tertiärtridecylcyclohexan
(Äthylisooamylcyclohexylmethan),



4,47 g tertiäres Tridecylbenzol nahmen 1245 ccm Wasserstoff auf; berechnet 1222 ccm.

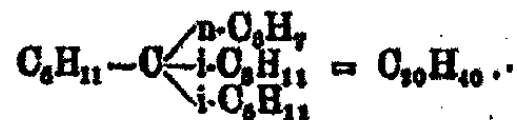
Berechnet für $C_{19}H_{40}$:		Gefunden:
C	85,59	85,10 %
H	14,41	14,84 „

48 Halse: Über einige höhere Homologe des Cyclohexans.

Der Siedepunkt liegt zwischen 162° — 164° bei 10 mm und das spezifische Gewicht ist $d_{4}^{20,5^{\circ}} = 0,8681$. Sein Brechungsindex ist $n_{[D]}^{20^{\circ}} = 1,4789$ und das molekulare Brechungsvermögen ist somit:

$$R_m = 86,98. \text{ Berechnet für } C_{10}H_{22}: R_m = 87,75.$$

Tertiärtetradecycyclohexan
(n-Propyldiisoamylcyclohexylmethan),



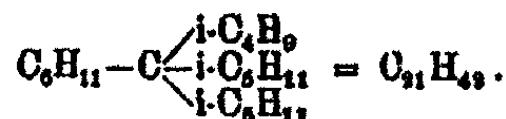
4,34 g tertiäres Tetradecylbenzol absorbierten 1150 ccm Wasserstoff; berechnet 1128 ccm.

Berechnet für $C_{20}H_{40}$:		Gefunden:
C	85,59	85,78 %
H	14,41	14,62 „

Der Siedepunkt liegt zwischen 190° — 192° bei 17 mm und das spezifische Gewicht ist $d_{4}^{20,5^{\circ}} = 0,8421$. Sein Brechungsindex ist $n_{[D]}^{20^{\circ}} = 1,4848$ und das molekulare Brechungsvermögen ist somit:

$$R_m = 91,95. \text{ Berechnet für } C_{20}H_{40}: R_m = 92,86.$$

Tertiärpentadecycyclohexan
(Isobutyldiisoamylcyclohexylmethan),



4,50 g tertiäres Pentadecylbenzol absorbierten 1150 ccm Wasserstoff; berechnet 1108 ccm.

Berechnet für $C_{21}H_{42}$:		Gefunden:
C	85,59	85,62 %
H	14,41	14,87 „

Der Siedepunkt liegt bei 162° — 163° unter 6 mm und das spezifische Gewicht ist $d_{4}^{20,5^{\circ}} = 0,8797$. Sein Brechungsindex ist $n_{[D]}^{20^{\circ}} = 1,4905$ und das molekulare Brechungsvermögen ist somit:

$$R_m = 96,81. \text{ Berechnet für } C_{21}H_{42}: R_m = 96,98.$$

Mitteilungen aus dem chemischen Laboratorium
der Universität Erlangen.

Mitgeteilt von Otto Fischer.

I. Zur Kenntnis des β -Methylanthracens und der
 β -Anthrachinoncarbonsäure.

Mitbearbeitet von Kurt Beinkober.

Das seit 1874 durch die Arbeiten von O. Fischer¹⁾ und J. Weiler²⁾ bekannt gewordene β -Methylanthracen hat seitdem zwar eine intensive Bearbeitung von verschiedener Seite gefunden, jedoch sind noch manche Reaktionen des Körpers wenig genau studiert, so daß wir das Verhalten desselben gegen Halogene, sowie Reduktions- und Oxydationsmittel nochmals aufgenommen haben, zumal in dieser Beziehung sich das β -Methylanthracen von seiner Stammsubstanz — dem Anthracen — vielfach unterscheidet.

Einwirkung von Chlor auf β -Methylanthracen. Bekanntlich wirkt Chlor auf Anthracen je nach dem angewandten Lösungsmittel (Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzol sehr verschieden.³⁾ Es bilden sich dabei Anthracendichlorid, Anthracentetrachlorid und Anthracenhexachlorid. Beim β -Methylanthracen wurden von uns folgende Resultate erhalten:

β -Methylanthracen (5 g) wurde in 500 g Schwefelkohlenstoff (4 Tage lang über Chlorcalcium getrocknet) und nun kalt bis zur Sättigung gut getrocknetes Chlor eingeleitet. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels wurde die zurückbleibende Krystallmasse mit kochendem Wasser behandelt, um das entstandene Schwefelchlorid zu entfernen. Der Rückstand, der sich in fast allen gebräuchlichen Lösungsmitteln sehr leicht löste, wurde aus 70 procent. Alkohol mehrere Male umkrystallisiert, wobei schwachgelbe Prismen vom Schmp. 191° gewonnen

¹⁾ Ber. 7, 1195 (1874).

²⁾ Ber. 7, 1185 (1874).

³⁾ Ber. 10, 878 (1877); 18, 1584 (1880); 19, 1107 (1886).

50 O. Fischer: Zur Kenntnis des β -Methylantracens.

wurden. Obschon die Krystalle auch unter dem Mikroskop durchaus einheitlich erschienen, sind sie doch ein Gemisch, und zwar von Penta- und Hexachlormethylantracens.

0,2022 g gaben 0,4158 g AgCl.

Berechnet für $C_{10}H_7Cl_5$:		$C_{15}H_8Cl_6$:	Gefunden:
Cl	48,64	58,82	50,81 %.

β -Methylantracens wurde in trockenem Chloroform gelöst und in diese Lösung so lange trockenes Chlor eingeleitet, bis neben dem in großen Mengen entstehenden Chlorwasserstoff deutlicher Chlorgeruch wahrnehmbar war. Nach dem Abdestillieren des Chloroforms blieb eine nahezu weiße, in Alkohol, Äther, Ligroin ziemlich schwer, in Benzol, Chloroform und in Schwefelkohlenstoff leicht lösliche Krystallmasse zurück, die aus Eisessig in sehr schönen weißen Nadeln krystallisierte und unscharf gegen 198° schmolz. Die Lösungen haben blaue Fluoreszenz. Die Substanz ist aber noch nicht ganz einheitlich, wenn sie auch nach der Chlorbestimmung größtenteils aus Hexachlor- β -methylantracens besteht.

0,1781 g gaben 0,8741 g AgCl.

Berechnet für $C_{15}H_8Cl_6$:		Gefunden:
Cl	58,82	51,96 %.

β -Methylantracens wurde in nur 20—30 Teilen Schwefelkohlenstoff gelöst und nun so lange trockenes Chlor eingeleitet, bis kein Chlorwasserstoff, sondern nur noch reines Chlor entwich. Nach dem freiwilligen Verdunsten des Lösungsmittels blieb eine fast weiße Krystallmasse zurück, die aus Eisessig in weißen Nadeln vom Schmp. 220° gewonnen wurde.

Die Nadeln gaben 65,14% Chlor. Diese Zahlen liegen in der Mitte zwischen $C_{10}H_7Cl_5$ (63,58% Cl) und $C_{15}H_8Cl_6$ (66,11% Cl).

Endlich wurde β -Methylantracens, in Benzol suspendiert, so lange mit Chlor behandelt, bis klare Lösung eingetreten war. Die nach dem Abdampfen des Benzols zurückbleibende weiße Krystallmasse war in fast allen gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht löslich. Die Analyse des aus mäßig verdünntem Alkohol umkrystallisierten Produkts gab 24,5% Cl — Zahlen, die in der Mitte zwischen Mono- und Dichlormethylantracens liegen.

O. Fischer: Zur Kenntnis des β -Methylantracens. 51

In keinem Falle wurden durchaus einheitliche Produkte bei der Chlorierung erhalten. Möglicherweise gelingt dies beim Chlorieren mit Katalysatoren, worüber später berichtet werden soll.

Bessere Resultate gewannen wir beim Bromieren. Nach O. Fischer (a. a. O.) sowie nach O. Liebermann¹⁾ gelingt es leicht, Mesodibrom- β -methylantracens vom Schmp. 141° zu erhalten. Löst man dieses Produkt direkt in Brom auf, so entweichen Ströme von Bromwasserstoff. Nach dem freiwilligen Verdunsten des überschüssigen Broms blieb eine braune, kautschukartige Masse zurück, die zur Entfernung des anhaftenden Broms mit Natriumthiosulfat behandelt wurde; hierdurch wurde die Substanz hellgelb und fest. Aus Toluol wurde die Substanz nach vier- bis fünfmaligem Umkrystallisieren, wobei weißgelbe Prismen vom Zersetzungspunkte 300° erhalten wurden, von einheitlicher Zusammensetzung befunden. Die Substanz ist Pentabrom- β -methylantracens.

0,1941 g gaben 0,8078 g AgBr.

Berechnet für $C_{15}H_7Br_5$:
Br 68,14

Gefunden:
68,4 %.

Von den Eigenschaften des Mesobibrommethylantracens ist noch zu erwähnen, daß es beim energischen Oxydieren mit Eisessig und überschüssiger konzentrierter Chromsäurelösung allmählich in β -Anthrachinoncarbonsäure vom Schmp. 284° übergeht, sowie daß das Bibromprodukt gegen Reduktionsmittel sehr beständig ist; so wurde z. B. nach zweistündigem Einleiten von gasförmigem Jodwasserstoff in die kochende Eisessiglösung des Bibromids die unveränderte Substanz vom Schmp. 141° zurückgewonnen.

Reduktion des β -Methylantracens. Nachdem ein Versuch, das β -Methylantracens durch stundenlanges Einleiten von Jodwasserstoff in die kochende Eisessiglösung zu reduzieren, nur unverändertes Ausgangsmaterial zeitigte, wurde die Reduktion nach E. Bamberger vorgenommen. Die Substanz wurde in bekannter Weise in siedendem Amylalkohol mit überschüssigem Natrium behandelt, der Amylalkohol abgeblasen, wobei sich auch einige weiße Krystalle im Kühler abschieden. Im Kolben

¹⁾ Ann. Chem. 212, 85.

52 O. Fischer: Zur Kenntnis des β -Methylantracens.

blieb ein krystallinischer Rückstand, der sich in den Lösungsmitteln meist leicht löste. Aus 70 Prozent Alkohol gelang es, den Körper in feinen weißen Nadeln vom Schmp. 51° zu erhalten. Er ist mit Wasserdämpfen etwas flüchtig; denn die im Kühler abgeschiedenen Krystalle waren vom selben Schmelzpunkt. Das so gewonnene Produkt ist Mesodihydro- β -methylantracens, das sich übrigens an Licht und Luft nach längerem Stehen bräunt.

0,1552 g gaben 0,5357 g CO_2 und 0,1022 g H_2O .

Berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_{14}$:		Gefunden:
O	92,78	92,4 %
H	7,22	7,35 „

Verhalten des β -Methylantracens gegen Salpetersäure. O. Fischer hat durch eine eigentümliche Reaktion — nämlich durch Behandeln des β -Methylantracens in alkoholischer Lösung mit Salpetersäure — zuerst vor 41 Jahren β -Methylanthrachinon gewonnen (a. a. O.). Mit Chromsäure als Oxydationsmittel wurde damals kein so günstiges Resultat erzielt, da neben dem β -Methylanthrachinon und unverändertem β -Methylantracens die β -Anthrachinoncarbonsäure entstand. Jedoch kann man, wie später gefunden wurde, durch Oxydation mit der berechneten Menge Chromtrioxyd in Eisessig eine gute Ausbeute an β -Methylanthrachinon erhalten. Da der günstige Erfolg der Oxydation mit alkoholischer Salpetersäure offenbar auf der intermediären Bildung von Äthylnitrat beruht, so haben wir nun auch einige Versuche mit wäßriger Salpetersäure angestellt. Dabei zeigte sich die große Widerstandsfähigkeit des β -Methylantracens gegen konzentrierte Salpetersäure. Man mußte z. B. 1 Teil mit 2 Teilen Salpetersäure von 1,48 spez. Gew. 6 Stunden lang am Rückflußkühler kochen, um eine befriedigende Ausbeute an β -Methylanthrachinon zu erhalten, während hierbei so gut wie keine Carbonsäure und auch kein Nitroprodukt entstand. Das Rohprodukt gab schon nach einmaligem Umkrystallisieren aus Eisessig den richtigen Schmelzpunkt des β -Methylanthrachinons (175° — 176°). Dagegen gelingt es, das β -Methylantracens mit starker Salpetersäure unter Druck direkt in β -Anthrachinoncarbonsäure zu verwandeln, wenn auch keineswegs leicht. So wurde z. B. β -Methylantracens mit 8 Teilen Salpetersäure (1,5 spez. Gew.) und 2 Teilen Wasser

im Bombenrohr 8—10 Stunden lang auf 170° erhitzt, um eine einigermaßen vollständige Umsetzung zu erzielen. Dabei war die β -Anthrachinoncarbonsäure mit einem roten Körper verunreinigt, der durch Umkrystallisieren der Rohsäure aus Eisessig, dem etwas Acetanhydrid zugesetzt war, entfernt werden konnte.

β -Anthrachinoncarbonsäure. Bei obigen Darstellungen waren wir in den Besitz von dieser Säure gekommen, die man bekanntlich bequemer nach dem Verfahren von C. Liebermann¹⁾ aus β -Methylanthrachinon, das jetzt leicht aus p-Toluybenzoesäure gewonnen wird, erhalten kann. Bei der Bearbeitung der β -Anthrachinoncarbonsäure wurden noch einige neue Beobachtungen gemacht, die hier mitgeteilt sind.

Zunächst fanden wir, daß diese Säure ein schwerlösliches Ammoniumsalz bildet, daß sich beim Erkalten der heißen Lösung der β -Anthrachinoncarbonsäure in verdünntem Ammoniak in weißen Nadeln abscheidet. Dies Salz ist jedoch im trockenen Zustande unbeständig und geht beim Erwärmen auf 100° — 110° rasch unter Ammoniakverlust in die freie Säure über. Auch das β -anthrachinoncarbonsaure Natrium ist verhältnismäßig in kaltem Wasser schwer löslich, besonders bei Gegenwart von überschüssiger Natronlauge. Es wurde beim Erkalten der heißen Lösung in schönen, weißen Prismen erhalten von der Zusammensetzung $C_{16}H_7O_4Na + 1 aq.$

0,2784 g (lufttrocken) verloren bei 120° 0,0186 g H_2O .

Berechnet: 6,2 %. Gefunden: 6,6 %.

Das schwer lösliche Baryumsalz, aus der heißen Lösung der Carbonsäure in Ammoniak mit Chlorbaryum als weißer, krystallinischer Niederschlag gefällt, hat die Zusammensetzung $C_{30}H_{14}O_8Ba + 3 aq.$

0,2858 g (lufttrocken) verloren bei 120° 0,0208 g $H_2O = 8,8\%$ H_2O .

0,2014 g (bei 120° getrocknet) gaben 0,0720 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{30}H_{14}O_8Ba$:

Gefunden:

Ba 21,4

21,04 %.

β -Anthrachinoncarbonsaures Pyridin. Die Carbonsäure wurde in überschüssigem Pyridin durch Kochen gelöst, beim Erkalten scheiden sich weiße, flache Prismen ab, die mit

¹⁾ Ber. 17, 888 (1884).

54 O. Fischer: Zur Kenntnis des β -Methylantracens.

Äther gewaschen wurden. Nach fünftägigem Stehen im Exsiccator über konzentrierter Schwefelsäure war kein Pyridingeruch mehr nachzuweisen, jedoch trat dieser sofort beim Erhitzen der Substanz bei ca. 100° auf, so daß die Substanz schließlich alles Pyridin verliert.

0,1406 g (exsiccator-trocken) gaben 5,45 ccm N bei 18° und 744 mm.

Berechnet für $C_{10}H_{11}NO_4$:	Gefunden:
N 4,28	4,40 %.

β -Anthrachinoncarbonsaures Chinolin. Dieses Salz wurde genau so dargestellt wie das entsprechende Pyridinsalz. Es bildet weiße Nadeln, die mit Äther gewaschen wurden.

0,1482 g gaben 5,2 ccm N bei 19° und 748 mm.

Berechnet für $C_{14}H_{11}NO_4$:	Gefunden:
N 8,68	8,95 %.

II. Über das Verhalten der p-Dimethylamino-orthobenzoylbenzoesäure und verwandter Substanzen gegen salpetrige Säure.

Mitbearbeitet von Hans Loewe.

Während die p-Nitrosobasen seit Entdeckung des Nitrosodimethylanilins bekanntlich eine außerordentlich umfassende Bearbeitung im Laboratorium und in der Fabrik gefunden haben, ist ein gleiches für entsprechende Orthonitrosobasen bisher nicht der Fall. Dies liegt an der schwierigen Zugänglichkeit der Orthonitrosoverbindungen.

Auf der Suche nach solchen bequemer zugänglichen o-Nitrosobasen wurde unsere Aufmerksamkeit auf die Arbeiten von H. Limpricht¹⁾ gelenkt. Darin werden verschiedene Nitrosoverbindungen erwähnt, die durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Dimethylanilinphthaloylsäure (p-Dimethylaminobenzoylbenzoesäure) ferner auf deren Reduktionsprodukt p'-Dimethylaminobenzoylbenzoesäure (von Limpricht Dimethylanilinhydrophthaloylsäure genannt), sowie auf Dimethylanilinphthalid entstehen sollen. Da die Kondensation des Phtalsäureanhydrids mit Dimethylanilin in der Parastellung zum Stickstoff verläuft, hätten diese Nitrosoverbindungen daher Orthonitrosokörper sein können. Deshalb wurden die Arbeiten von H. Limpricht

¹⁾ Ann. Chem. 300, 228 (1898).

von uns wieder aufgenommen. Dabei zeigte sich jedoch alsbald, daß diese Substanzen überhaupt keine Nitrosoverbindungen sind, sondern Nitrokörper, deren etwas schwierige Analyse offenbar H. Limpricht getäuscht hat. Die nach Limpricht dargestellten Substanzen aus p-Dimethylaminobenzoylbenzoesäure, sowie aus Dimethylaminobenzylbenzoesäure sind Nitrokörper, während bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Dimethylanilinphthalid neben einem Nitrokörper noch ein Nitrosamin entsteht, das sich durch Austritt eines Methyls aus der Dimethylaminogruppe und Eintritt der Nitrosogruppe an dessen Stelle bildet. Angemerkt sei hier, daß auch das von E. Bischoff¹⁾ aus dem nach O. Fischer²⁾ gewonnenen Benzoyldimethylanilin (Dimethylaminobenzophenon) mit salpetriger Säure erhaltene Produkt keine Orthonitrosoverbindung sein kann, da es nach unseren Versuchen, wie auch nach der Analyse von Bischoff keine reine Substanz war und daher wie die obigen von Limpricht als Nitrosoverbindungen angesehene Körper aus der Literatur zu streichen ist.

Einwirkung von salpetriger Säure auf p-Dimethylaminobenzoylbenzoesäure. Bildung von Nitrodimethylaminobenzoylbenzoesäure.

Genau entsprechend dem von H. Limpricht (a. a. O.) für die Gewinnung der sogenannten Nitrosodimethylanilinphthaloylsäure angegebenen Verfahren wurden zu der mit Eis gekühlten Lösung von 30 g Dimethylaminobenzoylbenzoesäure in 150 g stark verdünnter Salzsäure 7,7 g Natriumnitrit, in 50 g Wasser gelöst, in kleinen Anteilen unter gutem Umrühren hinzugegeben. Hierbei erfolgt sehr reichliche Ausscheidung des salzsauren Salzes der Dimethylaminobenzoylbenzoesäure, das hierdurch meist der Einwirkung der salpetrigen Säure entzogen wird, wodurch die Ausbeute an nitriertem Produkt sehr gering wird.³⁾ Infolge dieser Ausscheidung an salzsaurem Salz des Ausgangsmaterials ist daher die salpetrige

¹⁾ Ber. 22, 339 (1880). ²⁾ Ann. Chem. 206, 88 (1889).

³⁾ Die Ausbeute an nitriertem Produkt ist bedeutend besser, wenn man nicht in Salzsäure, sondern in verdünnter Schwefelsäure arbeitet, da das schwefelsaure Salz der Dimethylaminobenzoylbenzoesäure viel leichter löslich ist und sich daher der Reaktion weniger entzieht.

Säure in großem Überschuß vorhanden, obwohl nur ein Molekül zur Anwendung gelangte. Das Reaktionsgemisch wurde sodann unter Rühren 6 Stunden lang in Eiswasser stehen gelassen, der Niederschlag abfiltriert, dessen Filtrat mit Soda neutralisiert, wobei abermals Abscheidung stattfand. Die vereinigten Niederschläge trocknete man bei 50° und extrahierte sie mit absolutem Äther, wobei das salzsaure Salz des Ausgangsmaterials zurückblieb. Der ätherische Auszug wurde auf ein kleines Volum eingeengt und der Krystallisation überlassen. So wurden spitze gelbe Prismen erhalten, die nach nochmaligem Krystallisieren aus wasserfreiem Äther den von Limpricht angegebenen Schmp. 164° zeigten. Der Körper gab nicht die Liebermannsche Nitrosoreaktion. Zur Analyse wurde bis zur Gewichtskonstanz im Toluolbad getrocknet.

I. 0,1823 g gaben 0,2970 g CO_2 und 0,0546 g H_2O .

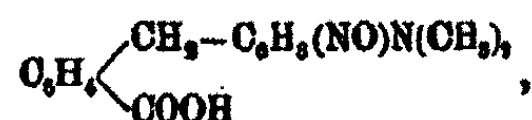
II. 0,1550 g gaben 0,2485 g CO_2 und 0,0590 g H_2O .

0,1894 g gaben 11,0 ccm N bei 15° und 742 mm.

	Berechnet für	Gefunden:	
	$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_6$:	I.	II.
C	61,1	61,87	61,82 %
H	4,5		— %
N	8,9	9,0	„

Die Substanz ist also eine Mononitrodimethylaminobenzoylbenzoesäure. Ja es zeigte sich durch genauen Vergleich, daß die Substanz identisch ist mit dem Nitrokörper, den Limpricht später selbst¹⁾ aus der Dimethylanilinphthaloylsäure mittels Schwefelsäure und Salpetersäure gewann. Der von Limpricht gefundene Schmelzpunkt des Letzteren (165°) hätte schon damals zum Vergleich der beiden Substanzen Veranlassung geben müssen.

Einwirkung von salpetriger Säure auf p-Dimethylaminobenzylbenzoesäure (von Limpricht Dimethylanilinhydrophthaloylsäure benannt). Dem bei dieser Reaktion entstehenden Produkt vom Schmp. 183° erteilt Limpricht die Formel



er hielt sie also für eine Nitrosoverbindung. Wir erhielten dabei eine Nitroverbindung vom Schmp. 188° — 184° und eine

¹⁾ Ann. Chem. 807, 808 (1899).

zweite, die bedeutend höher schmilzt und vermuten, daß Limpricht keine reine Verbindung unter Händen hatte.

Wir stellten die Dimethylaminobenzylbenzoesäure sowohl nach dem Verfahren von Limpricht (Reduktion in ammoniakalischer Lösung mit Zinkstaub) als nach dem Verfahren von Haller und Guyot¹⁾ (Reduktion mit Zinkstaub in verdünnter Natronlauge) dar, fanden aber, daß beide Methoden zeitraubend und umständlich sind und suchten daher nach einer bequemeren Darstellungsmethode. Diese fand sich durch Reduktion in saurer Lösung. 10 g Dimethylaminobenzoylbenzoesäure wurden in 200—300 g Eisessig gelöst und unter Zufügung von 1 ccm rauchender Schwefelsäure (80% Anhydridgehalt) mit Zinkstaub im Überschuß reduziert. Nach etwa 40—50 Minuten ist die Reduktion beendet. Wir fällten nun mit Wasser, setzten Kochsalz zu, lösten den abgeschiedenen Niederschlag in Soda und fällten die von etwas p-Dimethylanilinphthalid abfiltrierte Lösung mit Essigsäure unter Zusatz von Salz. Die Säure wurde bis zum konstanten Schmp. 173° aus Alkohol umkristallisiert. Die Ausbeute betrug ca. 9 g.

Gemäß den von Limpricht für die Darstellung der Nitrosodimethylanilinhydrophthaloylsäure gemachten Angaben²⁾ wurden 2 g Säure in 15 g 40 prozent. Salzsäure und 180 g Wasser gelöst, dann gut gekühlt, nach und nach mit 1,5 g Natriumnitrit, in 20 g Wasser gelöst, unter Köhlen mit Eis und kräftigem Schütteln versetzt. Nach mehrstündigem Stehen und Schütteln in Eiswasser hatte sich, wie Limpricht angibt, eine bräunliche, klebrige Masse eines salzsauren Salzes abgeschieden, das von der hellgelben Lösung getrennt und für sich behandelt wurde (ca. $\frac{1}{2}$ g). Die gelbe salzsaure Lösung enthielt das Hauptprodukt, das nach starkem Verdünnen mit Wasser nicht ausfiel, sondern erst beim Neutralisieren mit Soda einen schönen orangefarbenen Niederschlag gab ($1\frac{1}{2}$ g). Aus wenig Holzgeist, dem etwas Wasser zugesetzt war, wurde die Substanz in dicken, orangeroten, oft zolllangen zugespitzten Säulen vom Schmp. 133°—134° gewonnen. Die Substanz löst sich leicht in verdünnten Alkalien mit gelbroter Farbe, hellgelb in Mineral-

¹⁾ Compt. rend. 126, 125.

²⁾ Ann. Chem. 300, 238.

58 O. Fischer: Zur Kenntnis des β -Methylantracens.

säuren; diese sauren Lösungen dissoziieren nicht beim Verdünnen mit Wasser. Zur Analyse wurde bei 100° getrocknet.

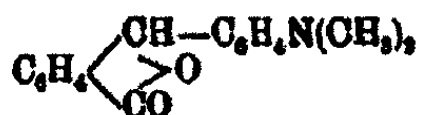
0,1520 g gaben 0,8554 g CO₂ und 0,0778 g H₂O.

0,1866 g gaben 12,0 ccm N bei 18° und 781 mm.

Berechnet für C ₁₁ H ₁₀ N ₂ O ₂ :		Gefunden:
C	84,0	83,8 %
H	5,4	5,7 „
N	9,4	9,7 „

Die Substanz ist also kein Nitrosokörper, sondern Nitrodimethylaminobenzylbenzoesäure. Der oben erwähnte bräunliche Niederschlag, den Limpricht nicht getrennt behandelt hat, enthält ganz andere Substanzen. So dissoziiert er mit Wasser unter Abscheidung von orangegelben Flocken, die nach dem einmaligen Umkrystallisieren aus verdünntem Holzgeist kleine, orangegelbe Prismen vom Schmp. 126° ergaben, die sich aber schon beim mikroskopischen Befund als ein Gemenge ergaben. Beim Umkrystallisieren aus wenig Benzol stieg der Schmelzpunkt sehr stark, bis er bei ca. 180° einigermaßen konstant blieb. Die Substanz ist schwer zu reinigen. Die Liebermannsche Reaktion für Nitrosamine blieb aus. In starker Salzsäure löst sich der Körper fast farblos, das Salz dissoziiert aber leicht mit Wasser.

Einwirkung von salpetriger Säure auf p-Dimethylanilinphthalid. Auch bei dieser Reaktion wurden von uns andere Resultate als von Limpricht erhalten. Das p-Dimethylanilinphthalid,

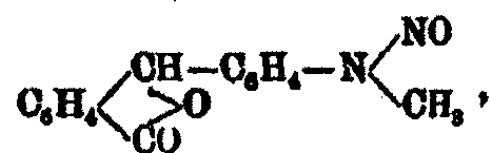


wurde gewonnen nach dem Verfahren von Haller und Guyot¹⁾, das wir etwas modifizierten. 10 g p-Dimethylamino-o-benzoylbenzoesäure wurden in wenig verdünnter Natronlauge unter Erwärmen gelöst, dann 250 ccm Wasser zugefügt und unter ständigem Erhitzen auf dem Wasserbade im Verlaufe von 2 Stunden mit 170 g 2prozent. Natriumamalgam nach und nach versetzt, indem wir, um die allzustarke Alkalinität zu verhindern, mit Essigsäure von Zeit zu Zeit neutralisierten. Zuletzt wurde vom Quecksilber abgossen und bis zur sauren Reaktion mit Essigsäure versetzt. Der gebildete weiße Nieder-

¹⁾ Bull. soc. chim. [3] 19, 880.

schlag wurde mit warmer Natriumcarbonatlösung ausgezogen, um die Ausgangssäure bzw. die gebildete p-Dimethylaminobenzoessäure zu entfernen. Der nun verbleibende Rückstand wurde aus wenig Alkohol mehrmals umkrystallisiert, bis er bei 188° scharf schmolz. Da sich das p-Dimethylanilinphthalid sowohl in Wasser wie auch in Natriumcarbonatlösung nicht unbedeutend löst, ist es zweckmäßig, die Waschwässer einzudampfen und mit Kochsalz zu versetzen. So kann man eine Ausbeute von ca. 70% der Theorie erzielen.

Verfährt man nach Limpricht's Angaben zur Darstellung des sogenannten Nitrosodimethylanilinphthalids¹⁾, so erhält man unschwer den dort erwähnten orangegelben, krystallinischen Niederschlag, der jedoch auch nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol keinen scharfen Schmelzpunkt zeigte, da er schon gegen 137° sinterte und erst gegen 150° zusammenschmolz, während Limpricht den Schmp. 157° angibt. Es zeigte sich alsbald, daß in unserem Falle ein Gemisch zweier Körper vorlag, die durch Krystallisation schwer zu trennen sind. Da das Gemisch die Liebermannsche Nitrosoreaktion sehr schön gab, so lag die Vermutung nahe, daß es ein Nitrosamin als Beimengung enthalte. Daher wurde in folgender Weise getrennt: 5 g des orangegelben Rohprodukts wurden gut gepulvert, unter Rühren mit 20 Prozent Salzsäure digeriert, hierbei ging der größte Teil der Substanz in Lösung, während ein noch etwas verunreinigtes Nitrosamin zurückblieb, das nun unscharf zwischen 157° — 162° schmolz. Zur weiteren Reinigung wurde der Körper in wenig Eisessig gelöst, dann konzentrierte Salzsäure zugesetzt und durch allmähliches Zusetzen von Wasser wieder abgeschieden, dabei bleiben kleine Mengen der basischen Verunreinigung im Säuregemisch. Der nun erhaltene Niederschlag wurde nun aus Methylalkohol krystallisiert, woraus schöne, schwach gelbe Nadeln oder Prismen vom Schmp. 175° gewonnen wurden. Die Substanz zeigte sehr schön die Liebermannsche Reaktion. Sie ist als Nitrosomonomethylanilinphthalid,



¹⁾ Ann. Chem. 300, 235 (1898).

60 O. Fischer: Zur Kenntnis des β -Methylantracens.

zu betrachten. Es entsteht, wie leicht einzusehen, durch Abspaltung einer Methylgruppe aus dem Dimethylanilinphthalid und Ersatz derselben durch NO.

0,1728 g (bei 110° getrocknet) gaben 0,4265 g CO₂ und 0,0711 g H₂O.
0,1116 g gaben 10,2 ccm N bei 21° und 740 mm.

Berechnet für C ₁₆ H ₁₁ N ₂ O ₂ :		Gefunden:
C	67,1	67,8 %
H	4,5	4,6 "
N	10,50	10,88 "

Aus 5 g des oben erwähnten Rohgemisches wurden etwa 1,5 g dieses Nitrosamins gewonnen, das Hauptprodukt (3,3 g), das in Salzsäure löslich ist, erwies sich als Nitrodimethylanilinphthalid, das bei 157° schmolz, also den von Limpricht für das Nitrosodimethylanilinphthalid angegebenen Schmelzpunkt besitzt. Es wurde aus der salzsauren Lösung mit Ammoniak oder Soda abgeschieden und aus Methylalkohol in schönen, glänzenden, dünnen, orangeroten Blättchen rein erhalten. Es ist schwer löslich in Äther, Ligroin und Petroläther, wenig löslich in kaltem Benzol, leichter in Alkohol oder Holzgeist und gibt keine Liebermannsche Reaktion.

0,1665 g gaben 0,3941 g CO₂ und 0,0726 g H₂O.
0,1064 g gaben 11,4 ccm N bei 17° und 746 mm.

Berechnet für C ₁₆ H ₁₁ N ₂ O ₂ :		Gefunden:
C	64,40	64,56 %
H	4,7	4,9 "
N	9,4	9,66 "

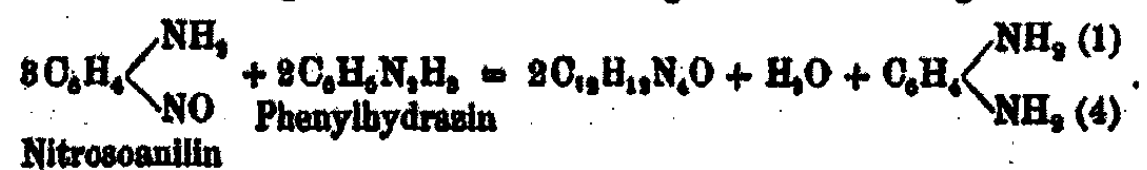
III. Über die Einwirkung von p-Nitrosobasen auf Hydrazine.

Mitbearbeitet von W. Johannes.

Bekanntlich wirken die Hydrazine sehr verschieden auf die p-Nitrosobasen (p-Nitrosanilin, p-Nitrosodimethylanilin usw.) ein. Während Hydrazinsalze als kräftige Reduktionsmittel leicht bis zu den betreffenden Aminobasen (p-Phenylendiamin usw.) führen, wirken Phenylhydrazine entweder als schwache Reduktionsmittel, indem sie zu Azoxy- und Azokörpern führen, oder es bilden sich Zwischenprodukte. Es kommt hierbei darauf an, ob man in neutraler oder saurer Lösung arbeitet. Beim Behandeln mit Phenylhydrazin, asym. Methylphenylhydrazin usw. entstehen in schwach saurer Lösung interessante Produkte einer

Klasse von Verbindungen, die zuerst von O. Fischer und E. Hepp¹⁾ beobachtet, dann ausführlicher von O. Fischer und L. Wacker²⁾ untersucht wurden. Sie wurden als Diazobenzolnitrosoanilin, Diazobenzolnitrosodimethylanilin usw. bezeichnet, da sie namentlich in ihren Zersetzungen, z. B. beim Kochen mit Säuren, sich wie Diazokörper verhalten und einige davon beim spontanen Erhitzen verpuffen.

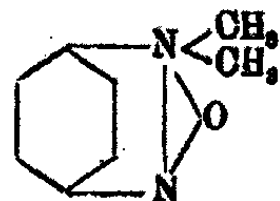
Ihre Bildungsweise wurde in folgender Gleichung erkannt:



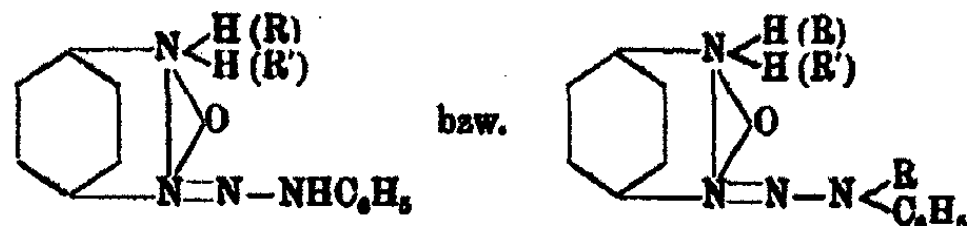
Die Entstehung wurde so angenommen, daß sich der Rest des Phenylhydrazins



an den dreiwertigen Nitrosostickstoff direkt addiert. Da man damals (1888) die Konstitution dieser Nitrosobasen nach Viktor Meyer schrieb, der z. B. für Nitrosodimethylanilin die Formel



aufgestellt hatte, so erteilten Fischer und Wacker den Substanzen die Formeln



Seitdem ist die V. Meyersche Formel für die Nitrosobasen nicht mehr üblich, da man erkannt hat, daß das p-Nitrosodimethylanilin eine tautomere Substanz ist, die sowohl nach der echten Nitrosoform



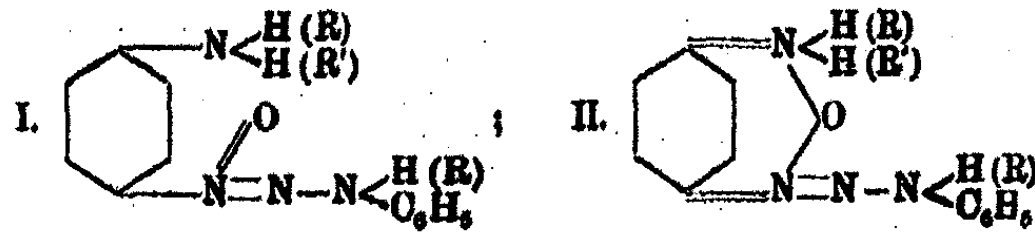
wie auch nach der chinoiden reagieren kann.

¹⁾ Ber. 21, 684 (1888).

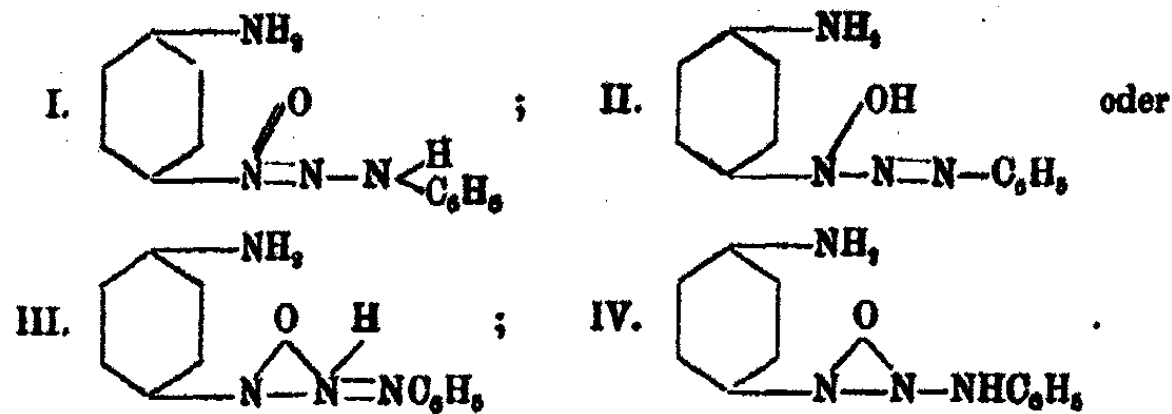
²⁾ Ber. 21, 2609 (1888); 22, 622 (1889).

62 O. Fischer: Zur Kenntnis des β -Methylantracens.

Man kann natürlich leicht die obigen Formeln von Fischer und Wacker in diesem Sinne umschreiben, ohne an der Auffassung der Reaktion etwas zu ändern. Man hat dann folgende Formelbilder:



Während nun bei den aus Nitrosobasen und Alkylphenylhydrazin entstehenden Körpern sicher die einwertige Gruppe $-N \begin{smallmatrix} E \\ C_6H_5 \end{smallmatrix}$ vorhanden ist, könnten die leicht zersetzlichen Produkte aus Nitrosobasen und primären aromatischen Hydrazinen auch noch tautomer ähnlich wie die Diazoaminobenzole sein, wie folgende Formel zeigen:

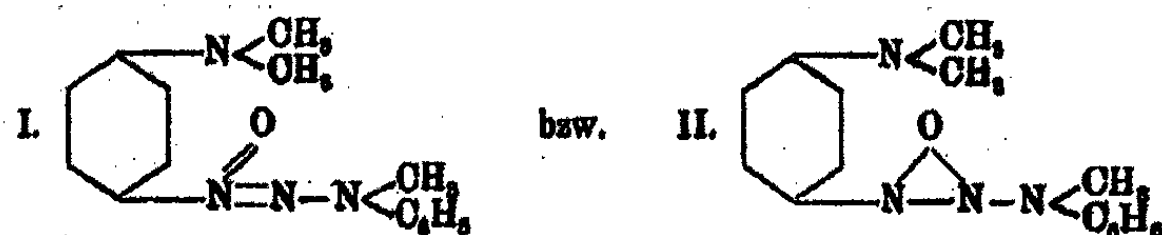


Jedoch liegt für eine derartige Tautomerie vorläufig kein Beweis vor. Schreibt man daher die Formeln nach der alten Baeyer-Carosen Nitrosoformel für Nitrosodimethylanilin, nimmt man also an, daß die Nitrosobasen auf Phenylhydrazin nicht in der chinoiden Form reagieren, wofür ja auch die geringe Färbung der Produkte spricht, so sieht man leicht ein, daß die älteren von O. Fischer und Wacker erhaltenen sog. Nitrosodiazokörper nichts anderes sind, als die in der Darstellung des Nitrosobenzolkerns substituierten Aminoderivate der durch die schönen Arbeiten von E. Bamberger¹⁾ später bekannt gewordenen Diazoaminooxybenzole. Diese entstehen bekanntlich durch Einwirkung von Diazoniumsalzen auf β -Phenylhydroxylamin oder durch Einwirkung des durch die

¹⁾ Ber. 30, 2278 (1897); 32, 1546 u. 3554 (1899); sowie auch Chem. Centr. 1909, II, S. 18.

Arbeiten von E. Bamberger so bequem zugänglich gewordenen Nitrosobenzols auf Phenylhydrazine.

Das Produkt aus Nitrosodimethylanilin und Methylphenylhydrazin von O. Fischer und Wacker erscheint in dieser Schreibweise folgendermaßen:



also durchaus entsprechend den von E. Bamberger aufgestellten Formeln für das Produkt aus Nitrosobenzol und α -Methylphenylhydrazin.

Es sei hier bemerkt, daß von diesen Formeln (II) zu bevorzugen ist, weil neuerdings gefunden wurde, daß das Produkt aus Nitrosodimethylanilin und α -Methylphenylhydrazin beim vorsichtigen Erhitzen nicht unzersetzt verflüchtigt, was man von einem Körper mit fünfwertigem Stickstoff nicht erwarten kann.

Die vorliegende Untersuchung bringt eine weitere Ausdehnung des Gebietes der Diazoaminoxyverbindungen. Namentlich wurden auch die Naphtylhydrazine sowie Semicarbazid mit p-Nitrosobasen in Reaktion gebracht.

Experimentelles.

p-Nitrosomonäthylanilin und Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung. Bildung von p-Äthylamino-diazoaminoxybenzol.

3 Mol. p-Nitrosomonäthylanilinchlorhydrat wurden bei 0° mit 2 Mol. essigsaurem Phenylhydrazin in wäßriger Lösung zusammengebracht. Die Lösung färbt sich nach einiger Zeit braun und scheidet bald gelbe Blättchen ab, die man nach etwa 2 Stunden abfiltrierte (Eisstückchenzusatz beförderte die Abscheidung). Man löst in lauwarmem Alkohol und setzt vorsichtig Wasser von 80°—40° zu, wobei schöne gelbe Prismen gewonnen wurden. Auch aus Benzol unter Zusatz von Petroläther wurden schöne Krystalle gewonnen, die sich beim Erhitzen bei 122°—128° zersetzen. Spontan erhitzt verpufft die Substanz; sie ist leicht löslich in Holzgeist, Alkohol, Benzol,

64 O. Fischer: Zur Kenntnis des β -Methylantracens.

Äther, schwer in Ligroin, fast unlöslich in Wasser und in Alkalien; sie ist ferner besonders gegen Säuren empfindlich und wird beim Erwärmen damit in derselben Weise zersetzt, wie die von O. Fischer und Wacker beschriebene Verbindung aus Nitrosodimethylanilin und Phenylhydrazin. Bei der Analyse ist daher bei dieser und auch bei den meisten der später zu beschreibenden Substanzen Vorsicht geboten, wie dies schon von O. Fischer und Wacker angegeben ist (a. a. O.).¹⁾

0,1628 g gaben 0,8987 g CO₂ und 0,0971 g H₂O.

0,1498 g gaben 0,8597 g CO₂ und 0,0901 g H₂O.

Berechnet für C ₁₄ H ₁₀ N ₂ O:		Gefunden:	
C	65,6	65,78	65,70 %
H	6,2	6,67	6,75 "

Beim Kochen der Substanz mit verdünnten Mineralsäuren, sowie auch mit Alkalien, tritt Zersetzung unter Stickstoffentwicklung ein. Dabei entstehen verschiedene Produkte, von denen Phenol, kleine Mengen von Nitrosomonoäthylanilin und reichliche Mengen von Harzen beobachtet wurden. Die Zersetzung mit verdünnter Schwefelsäure (8 Prozent.) wurde auch quantitativ verfolgt: 0,5071 g wurden in einem Kolben mit 80 ccm 8 Prozentiger Schwefelsäure übergossen, die Luft mit CO₂-Gas verjagt und nun auf dem Wasserbade erwärmt; der entwickelte Stickstoff wurde über Kalilauge aufgefangen. Nachdem die Zersetzung aufgehört hatte, wurde noch kurze Zeit gekocht, dann wieder CO₂ eingeleitet. Man erhielt so 44,9 ccm N (17,5°, 733 mm) gleich 9,95% N. Da das Molekül C₁₄H₁₀N₂O im ganzen 21,9% N enthält, so gehen also bei der Zersetzung von den 4 N-Atomen nahezu 2 aus dem Molekül heraus. Die braune Lösung der Zersetzungsprodukte wurde nun zunächst mit Wasserdampf destilliert, wobei Phenol im Destillat mit Bromwasser und Eisenchlorid nachweisbar war. Dann wurde die saure Lösung mit Soda neutralisiert und mit Äther extrahiert, der eine bräunliche, grüne Färbung annahm und geringe Mengen von Nitrosomonoäthylanilin enthielt.

¹⁾ Wir analysierten in einem 2 m langen Verbrennungsrohr, das in 2 Öfen steckte, verteilten die Substanzen auf eine lange Schicht Kupferoxyd und legten 2-3 lange Kupferspiralen vor, denen man wieder eine 12 cm lange Kupferoxydschicht vorschaltete.

Nach O. Fischer und Waaker zeigt das analoge Produkt aus p-Nitrosodimethylanilin gegen Chloroform ein eigentümliches Verhalten (a. a. O.), indem es beim Erwärmen eine rapide Zersetzung unter lebhafter Gasentwicklung ergibt. Es wurde früher irrtümlich angegeben, diese Zersetzung sei mit einer Kohlensäureentwicklung verbunden — es muß selbstverständlich heißen N-Entwicklung. Nun, auch das Produkt aus p-Nitrosomonoäthylanilin reagiert ganz analog. Wurde dieses in trockenem und salzsäurefreiem Chloroform gelöst und kalt stehen gelassen, so schieden sich nach einiger Zeit gelbe Kristalle ab, die als salzsaures p-Nitrosomonoäthylanilin erkannt wurden; erhitze man jedoch die Chloroformlösung, so trat spontane Stickstoffentwicklung ein, die Lösung wird braun und enthält weitgehende Zersetzungsprodukte des Ausgangsmaterials.

p-Nitrosomonoäthylanilin und α -Methylphenylhydrazin in essigsaurer Lösung.

Bringt man die wäßrige Lösung von 3 Mol. salzsaurem p-Nitrosoäthylanilin mit 2 Mol. essigsauerm α -Methylphenylhydrazin unter Eiskühlung zusammen, so wird die anfangs bräunliche Lösung bald schön gelb und scheidet nach und nach einen hellgelben, krystallinischen Niederschlag ab, der nach etwa 2stündigem Stehen und Zusatz von Eisstücken sich nicht mehr vermehrte. Die Substanz wurde aus wenig lauwarmem Alkohol in schönen, kanariengelben Nadeln vom Schmp. 97° erhalten. Beim raschen Erhitzen, z. B. auf dem Platinblech, tritt Verpuffung ein. Die im Vakuum über Schwefelsäure getrocknete Substanz wurde analysiert.

0,1696 g gaben 81,2 ccm N bei 19° und 728 mm. .

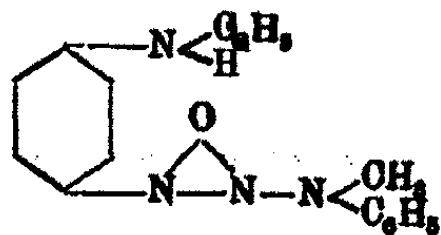
Berechnet für $C_{11}H_{13}N_3O$:

N 20,7

Gefunden:

20,58 % .

Legt man dem Produkt die Konstitutionsformel



bei, so kann man es als p-Äthylaminodiazooxymethyl-

66 O. Fischer: Zur Kenntnis des β -Methylantracens.

aminobenzol bezeichnen. Das Produkt ist genau so wie das früher beschriebene aus p-Nitrosodimethylanilin und α -Methylphenylhydrazin, viel beständiger als die aus nicht methyliertem Phenylhydrazin gewonnenen Körper. Chloroform ist z. B. ohne Einfluß, jedoch wird es beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure unter Stickstoffentwicklung zersetzt (vgl. später).

p-Nitrosomonomethylanilin und α -Methylphenylhydrazin geben in schwach essigsaurer Lösung die analoge Substanz $C_{14}H_{16}N_2O$, die genau in derselben Weise erhalten wird, wie die vorherige. Sie krystallisiert aus lauwarmem, etwas verdünntem Alkohol in gelben Prismen, die bei 98° – 100° schmelzen und bei vorsichtigem Erhitzen auf höhere Temperatur teilweise sich unzersetzt verflüchtigen. Beim Kochen mit stark verdünnter Schwefelsäure tritt Stickstoffentwicklung ein und es bildet sich neben anderen Produkten auch in nicht unbeträchtlicher Menge Monomethylanilin, das durch Siedepunkt und Überführung in das Nitrosamin identifiziert wurde.

p-Nitrosodimethylanilin und Diphenylhydrazin.

8 Mol p-Nitrosodimethylanilinchlorhydrat wurden in Wasser gelöst und unter Eiskühlung mit 2 Mol. α -Diphenylhydrazin, in stark verdünnter Essigsäure gelöst, vermischt. Die anfangs braune Farbe schlägt bald in Gelb um, nach kurzer Zeit beginnen sich schön gelbe Nadelchen abzuscheiden. Nach zweistündigem Stehen wurde filtriert, gut mit Wasser ausgewaschen und der Niederschlag aus wenig Alkohol umkrystallisiert. Die so gewonnenen gelben Prismen schmelzen unter Zersetzung bei ca. 150° . Nach längerem Trocknen im Vakuum über Schwefelsäure wurden sie analysiert.

0,1721 g gaben 0,4552 g CO_2 und 0,0979 g H_2O .

0,1068 g gaben 16,15 ccm N bei 19° und 742 mm.

Berechnet für $C_{14}H_{16}N_2O$:		Gefunden:
O	72,8	72,1 %
H	6,0	6,8 "
N	16,9	17,1 "

Die Substanz ist fast unlöslich in Wasser und in verdünnten Mineralsäuren, leicht löslich in Alkohol, Benzol, Äther-Benzol; beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wird sie langsam unter N-Entwicklung zersetzt.

p-Nitrosomonomethylanilin und α -Diphenylhydrazin.

Die hierbei entstehende in schönen gelben Nadeln vom Zersetzungspunkt 167° krystallisierende Substanz wurde in genau derselben Weise, wie die vorhergehende gewonnen. Beim vorsichtigen Erhitzen verflüchtigt sich die Substanz teilweise unzeretzt.

0,0508 g (im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure 2 Tage lang getrocknet) gaben 7,9 ccm N bei 19° und 742 mm.

Berechnet für $C_{11}H_{10}N_2O$:		Gefunden:
N	17,6	17,8 %.

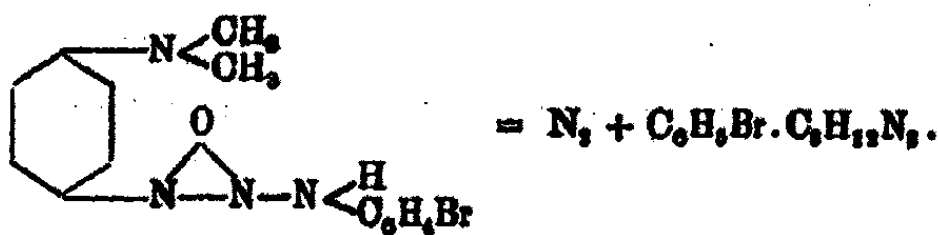
p-Nitrosodimethylanilin und p-Bromphenylhydrazin in essigsaurer Lösung.

Das in verdünnter Essigsäure gelöste p-Bromphenylhydrazin (2 Mol.) wurde unter guter Kühlung zu einer wäßrigen Lösung von 8 Mol. salzsaurem p-Nitrosodimethylanilin langsam zugesetzt. Nach einiger Zeit schieden sich aus der rein gelb gewordenen Lösung schöne gelbe Nadelchen ab, die nach 2 Stunden sich nicht mehr vermehrten. Der ausgewaschene Niederschlag wurde getrocknet und aus wenig lauwarmem Alkohol, dem man etwas Benzol zusetzte, umkrystallisiert. Die gelben Prismen schmelzen unter Zersetzung bei 128° . Der Körper löst sich ziemlich leicht in Alkohol und Holzgeist, leicht in Benzol und Äther.

0,1197 g gaben 17,6 ccm N bei $17,5^\circ$ und 787 mm.

Berechnet für $C_{14}H_{15}N_4OBr$:		Gefunden:
N	16,6	16,6 %.

Die Substanz zersetzt sich langsam beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure unter N-Entwicklung. Bei dieser Zersetzung konnte außerdem Brombenzol mit Wasserdampf abgetrieben werden, während sich in der zurückbleibenden Lösung p-Amidodimethylanilin durch die Methylenblaureaktion erkennen ließ (neben Harzen). Der Zerfall geht also teilweise nach folgendem Schema vor sich:



p-Nitrosodimethylanilin und α -Methylphenylhydrazin.

Wie schon 1889 gefunden¹⁾, bilden diese Körper ein schönes gelbes Produkt von der Zusammensetzung $C_{15}H_{13}N_2O$ (p-Dimethylaminodiazoxymethylaminobenzol). Damals wurde diese Substanz nur oberflächlich untersucht. Wir haben sie jetzt nochmals aufgenommen. Zunächst ist zu bemerken, daß die Substanz viel beständiger ist, als die aus p-Nitrosodimethylanilin und Phenylhydrazin, die Einführung des Methyls anstelle des einen beweglichen Wasserstoffs ändert stark die Eigenschaften der Substanz. So wurde gefunden, daß sie nur beim spontanen Erhitzen auf dem Platinblech verpufft, während sie bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt flüchtig ist. Um die Zersetzung mit verdünnter Schwefelsäure zu studieren, wurden 0,5012 g mit 20 ccm 10prozent. Schwefelsäure gekocht, hierbei ergaben sich 24,0 ccm N (18° , 743 mm), so daß ungefähr ein Viertel des Gesamtgehaltes des Ausgangsmaterials, das 20,7% N enthält, erhalten wurden, nämlich 5,88% N. Es geht also hierbei nur ein N-Atom aus dem Molekül. Die vom Stickstoff befreite Lösung wurde abgekühlt und mit Soda alkalisch gemacht; darauf mit Wasserdampf destilliert. Es ging dabei ein helles Öl über, das schon am Geruch als Monomethylanilin erkannt wurde. Zur Identifizierung wurde es fraktioniert und in das charakteristische Nitrosamin verwandelt.

Die vom Monomethylanilin befreite Lösung wurde mit Salzsäure neutralisiert und mit Äther extrahiert; die dunkle ätherische Lösung schied nach dem Abdunsten beträchtliche Mengen von Harz ab, dem Wasser etwas Phenol entzog. Der Zersetzungsprozeß ist also recht kompliziert.

Das p-Dimethylaminodiazoxymethylaminobenzol wird von Mineralsäuren zersetzt, wie schon früher erwähnt. Beim Versuche nämlich, Salze desselben mit Salzsäure oder Bromwasserstoff darzustellen, wurde salzsaures bzw. bromwasserstoffsäures Nitrosodimethylanilin erhalten. Es wurde z. B. die ätherische Lösung unter Eiskühlung mit alkoholischer Salzsäure versetzt und einige Stunden lang in Eis stehen lassen; es war dann ein schön hellgelber Niederschlag abgeschieden, der mit Äther gut gewaschen wurde. Die wäßrige Lösung schied mit NH_3 die

¹⁾ Ber. 22, 622.

O. Fischer: Zur Kenntnis des β -Methylantracens. 69

grüne Verbindung ab, die nach den Reaktionen als *p*-Nitrosodimethylanilin erkannt wurde. Hierauf stimmte auch der Chlorgehalt des salzsauren Salzes.

0,1570 g gaben 0,1198 g AgCl.

Berechnet für $C_{10}H_9N_2OCl$:
Cl 19,0

Gefunden:
18,8 %.

Dagegen gibt die Substanz ein beständiges Pikrat, das aus Benzol in gelben kleinen Prismen erhalten wurde (vgl. später). Das Dimethylaminodiazooxymethylaminobenzol addiert ferner leicht 1 Mol. Jodmethyl, wenn man es in trockenem Benzol löst und mit überschüssigem Jodmethyl bei gewöhnlicher Temperatur stehen läßt. Zusatz von Äther begünstigt die Abscheidung von glänzenden gelben Blättchen, die man mit Äther wusch und aus wenig absolutem Alkohol umkrystallisierte, woraus zu Büscheln vereinigte Naeeln vom Schmp. 147° gewonnen wurden.

0,1529 g gaben 0,0865 g AgJ.

Berechnet für $C_{10}H_9N_2OJ$:
J 30,8

Gefunden:
31,2 %.

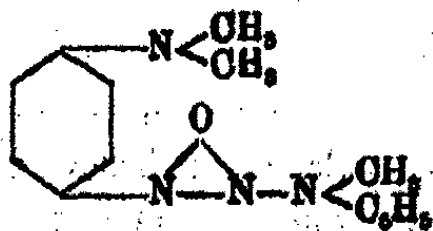
Reduktion des Körpers $C_{10}H_9N_2O$ mit Eisessig und Zinkstaub. Die Substanz wurde in Eisessig gelöst und nun unter Eiskühlung langsam mit kleinen Portionen Zinkstaub geschüttelt, bis die gelbe Lösung fast farblos geworden war, was etwa $2-2\frac{1}{2}$ Stunden dauerte. Nun wurde vom Zinkstaub abgossen, mit Wasser verdünnt und mit Natronlauge unter Köhlen schwach alkalisch gemacht, dann sofort mit Äther extrahiert, der ein dunkles Öl aufnahm, das beim Destillieren mit Wasserdampf teilweise überging. Das so erhaltene Öl wurde mit Äther aufgenommen, getrocknet und bei vermindertem Druck fraktioniert. Hierbei ging bei 108° und 27 mm Druck ein hellgelbes Öl über, das sich als Monomethylanilin zu erkennen gab, während ein zweites Öl bei 17 mm Druck und 122° überging, das Fehlingsche Lösung reduzierte, und nach Geruch und Eigenschaften sich als α -Methylphenylhydrazin erwies, da die Substanz beim Abkühlen und Einimpfen eines Krystalls von α -Methylphenylhydrazin sofort erstarrte.

Der mit Wasserdampf nichtflüchtige Anteil des Reduk-

70 O. Fischer: Zur Kenntnis des β -Methylantracens.

tionsgemisches wurde mit Äther extrahiert, der auf Zusatz von etwas alkoholischer Salzsäure ein Salz abschied, das mit Schwefelwasserstoff und Eisenchlorid die charakteristische Methyleneblaureaktion gab und daher p-Aminodimethylanilin war.

Die Substanz



zerfällt also bei dieser Art der Reduktion hauptsächlich in p-Amidodimethylanilin und α -Methylphenylhydrazin, wovon ein Teil weiter in Ammoniak und Monomethylanilin zerfällt. Die Reduktion der aus Nitrosodimethylanilin und Phenylhydrazin erhaltenen Substanz $C_{14}H_{16}N_2O$ gab, genau in derselben Weise behandelt, Anilin, Phenylhydrazin und p-Amidodimethylanilin.

Ergänzend sei hier noch erwähnt, daß der Körper $C_{14}H_{16}N_2O$ auch ein schönes Pikrat gibt, das beim Zusammenbringen der benzolischen Lösung, die sich dabei dunkelrot färbt, als ockerfarbener Niederschlag abgeschieden wurde. Der Niederschlag, der aus mikroskopischen gelben Prismen bestand, wurde mit Benzol und Äther gewaschen und dann längere Zeit im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

0,1147 g gaben 0,2102 g CO_2 und 0,0468 g H_2O .

0,1840 g gaben 24,0 ccm N bei 22° und 741 mm.

Berechnet für $C_{14}H_{16}N_2O$:		Gefunden:
C	49,5	49,9 %
H	8,9	4,4 "
N	20,1	20,07 "

Nicht minder gibt auch das Produkt $C_{13}H_{14}N_2O$ (aus Nitrosoanilin und α -Methylphenylhydrazin), das früher beschrieben wurde¹⁾, ein schönes Pikrat, das genau so wie das vorherige gewonnen wurde und schöne gelbe Nadelchen bildet, die sich bei ca. 114° zersetzen.

0,1266 g gaben 0,2227 g CO_2 und 0,0464 g H_2O .

0,1908 g gaben 26,2 ccm N bei 25° und 734 mm.

Berechnet für $C_{13}H_{14}N_2O$:		Gefunden:
C	48,4	48,1 %
H	8,8	4,0 "
N	20,8	21,06 "

¹⁾ Ber. 22, 622.

Nitrosodimethylanilin und α - und β -Naphtylhydrazine.

Die hierbei in essigsaurer Lösung entstehenden Produkte sind zwar in ihrem Verhalten den entsprechenden Körpern aus Nitrosobasen und Phenylhydrazin analog, aber unbeständiger. Besonders das grünlichgelbe Produkt aus p-Nitrosodimethylanilin und α -Naphtylhydrazin ist so unbeständig, daß es sich schon auf dem Filter trotz Eiskühlung zersetzt, wobei außer Stickstoff sich Naphtalin abschied.

Das β -Naphtylhydrazinderivat ist beständiger. 8 Mol. p-Nitrosodimethylanilinhydrochlorat wurden in Eiswasser gelöst und nach und nach mit 2 Mol. β -Naphtylhydrazin, das in verdünnter Essigsäure gelöst und durch Hineinwerfen von Eisstückchen gut gekühlt war, versetzt. Es schied sich alsbald ein gelber Niederschlag ab, der sich auf Zusatz von Eis noch vermehrte; er wurde rasch abfiltriert und auf gekühltem Tonteller getrocknet. Die Substanz löst sich leicht in Benzol, sowie in Äther, etwas schwerer in Alkohol. Man erhielt aus Alkohol, dem man einige Tropfen Benzol zusetzte, schöne gelbe Nadelchen, die beim raschen Erhitzen verpuffen. Sie wurden im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

0,0699 g gaben 11,8 ccm N bei 19° und 742 mm.

Berechnet für $C_{15}H_{16}N_2O$:
N 18,8

Gefunden:
18,82 %.

Die Substanz, die man als p-Dimethylaminodiazooxyaminonaphtalin bezeichnen kann, zerfällt beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure leicht in Naphtalin, Stickstoff und p-Amidodimethylanilin und noch andere Produkte.

Nitrosodimethylanilin und Semicarbazid. Versetzt man p-Nitrosobasen wie Nitrosoanilin, Nitrosodimethylanilin usw. in essigsaurer Lösung mit Semicarbazid, in Wasser gelöst, so erhält man nach langem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur gelbe bis grüngelbe oder braune Körper, deren einfachster die Zusammensetzung $C_7H_9N_3O_2$ (aus p-Nitrosoanilin) besitzt und daher wahrscheinlich in dieselbe Klasse von Diazooxyaminoverbindungen gehört, wie die aus p-Nitrosobasen und Phenylhydrazinen gewonnenen Körper. Das Verhalten ist jedoch anders. So sind die Semicarbazidkörper beständiger, schwerer

72 O. Fischer: Zur Kenntnis des β -Methylantracens.

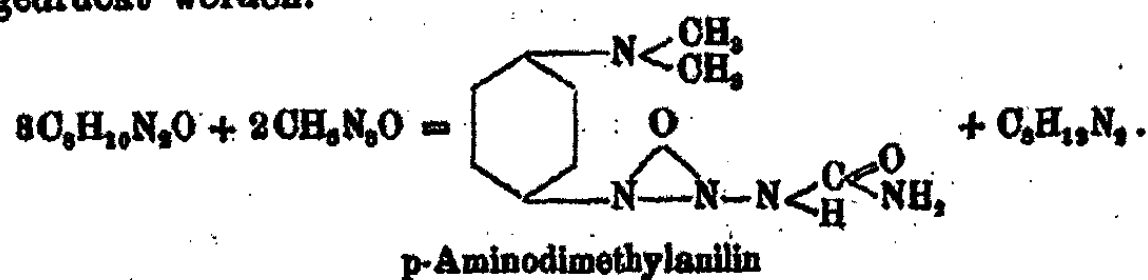
löslich, verpuffen erst bei höherer Temperatur und geben hierbei außer Stickstoff auch Stickstoffoxyde. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure werden sie total zersetzt unter Entwicklung von Stickstoff, Kohlendioxyd und Ammoniak, außerdem trat beim Erwärmen der alkalisch gemachten Zersetzungsfüssigkeit neben dem Ammoniak auch der Geruch nach Methylaminen auf (vielleicht Dimethylamin). Die Substanzen bedürfen noch einer eingehenden Untersuchung.

3 Mol. Nitrosodimethylanilin werden in Essigsäure gelöst und nach guter Kühlung mit 2 Mol. wässriger Semicarbazid-lösung versetzt. Nach langem Stehen begann sich ein brauner Niederschlag abzuscheiden, der sich durch starkes Verdünnen mit Wasser vermehrte und nach etwa $1\frac{1}{2}$ tägiger Reaktion abfiltriert wurde. Das Rohprodukt krystallisierte aus wenig Eisessig nach und nach in schönen grüngelben, sternförmig gruppierten Nadelchen. Auch aus verdünntem Pyridin wurde die Substanz schön krystallisiert gewonnen. Sie ist sehr schwer löslich in Wasser, Holzgeist, Alkohol, Benzol, Äther, Nitrobenzol, leicht in Eisessig, Ameisensäure und verdünntem Pyridin. Beim Erhitzen verpufft sie erst bei ca. 181° unter Ausstoßung von gelbbraunen Dämpfen von Stickoxyden. Die Substanz wurde mehrere Stunden lang im Toluolbad getrocknet.

0,1758 g gaben 0,8120 g CO_2 und 0,0996 g H_2O .
0,1182 g gaben 80,9 ccm N bei 19° und 745 mm.

Berechnet für $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_2$:		Gefunden:
O	48,4	48,4 %
H	5,8	6,8 "
N	31,4	31,1 "

Die Bildung kann demnach durch folgende Gleichung ausgedrückt werden:



Zu bezeichnen wäre der Körper als p-Dimethylamino-diazoxy-carbonamidamin.

O. Fischer: Zur Kenntnis des β -Methylantracens. 79

p-Nitrosoanilin und Semicarbazid in essigsaurer Lösung reagieren genau in derselben Weise. Die entstehende Substanz war ein braunroter, krystallinischer Niederschlag, der gut mit Wasser gewaschen und aus verdünntem Pyridin in grünlichgelben Nadelchen krystallisierte. Nach nochmaligem Krystallisieren aus Eisessig verlor sie den grünen Stich und bildete reingelbe Nadelchen, die sich beim Erhitzen über 220° zu zersetzen beginnen und beim raschen Erhitzen auf dem Platinblech verpuffen, wobei wiederum gelbe Stickstoffoxyddämpfe beobachtet wurden. Die Substanz ist in den meisten gebräuchlichen Lösungsmitteln schwer löslich, leicht in Ameisensäure, Eisessig, verdünntem Pyridin. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure tritt lebhaft Gasentwicklung ein. Zur Analyse wurde bei 120° getrocknet.

0,1861 g gaben 0,2184 g CO_2 und 0,0604 g H_2O .

0,1178 g gaben 36,9 ccm N bei 15° und 760 mm.

Berechnet für $\text{C}_9\text{H}_7\text{N}_3\text{O}_2$:

C 48,1

H 4,6

N 35,9

Gefunden:

48,7 %

4,9 "

35,8 "

Die Substanz dürfte demnach als p-Aminodiazooxy-carbonamidamin bezeichnet werden.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der
Universität Heidelberg.

137. Hydrazide und Azide organischer Säuren;

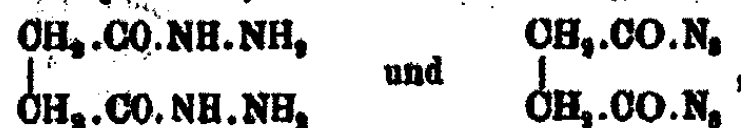
von

Theodor Curtius.

XXXII. Abhandlung.

Hydrazide und Azide der Bernsteinsäure.

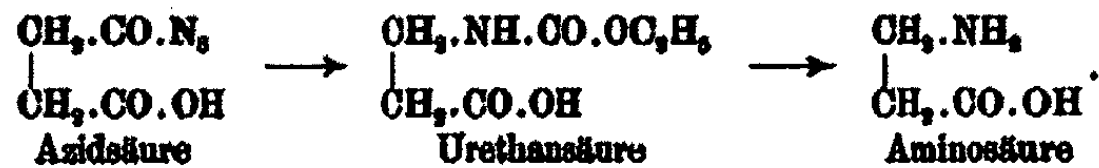
Von Hydraziden und Aziden der Bernsteinsäure wurden
bisher Succindihydrazid¹⁾ und Succindiazid²⁾,



beschrieben. Außer diesen neutralen Verbindungen durfte man
auch die Bildung saurer Hydrazide und Azide, nämlich von
Bernsteinsäuremonohydrazid und Bernsteinsäuremonoazid,



erwarten. Derartige saure Azide zweibasischer Säuren besaßen
um so größeres Interesse, als dieselben bei der Umlagerung
Aminosäuren liefern sollten. Aus Bernsteinsäuremonoazid oder
Succinazidsäure konnte so β -Aminopropionsäure oder β -Alanin
entstehen nach dem Schema:

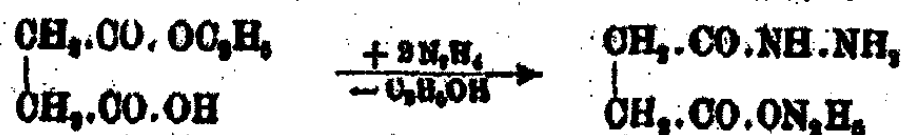


Ich habe darum schon vor einer Reihe von Jahren Herrn
Muckermann veranlaßt, zunächst durch Einwirkung von
Hydrazinhydrat auf Bernsteinsäuremonoäthylester Bernstein-

¹⁾ Schöfer u. Schwan, dies. Journ. [2] 51, 190 (1895).

²⁾ Curtius, dies. Journ. [2] 52, 221 (1895).

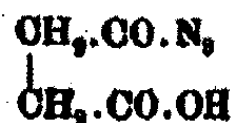
säuremonohydrazid oder Succinhydrazidsäure darzustellen. Diese wird so in Form ihres Diammoniumsalzes erhalten:



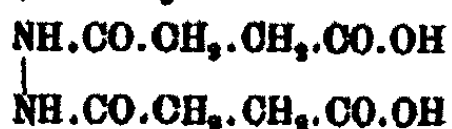
Letzteres gibt mit Aldehyden einerseits das betreffende Aldazin, andererseits das entsprechende Hydrazidkondensationsprodukt, z. B. mit Benzaldehyd neben Benzaldazin Benzalsuccinhydrazidsäure,



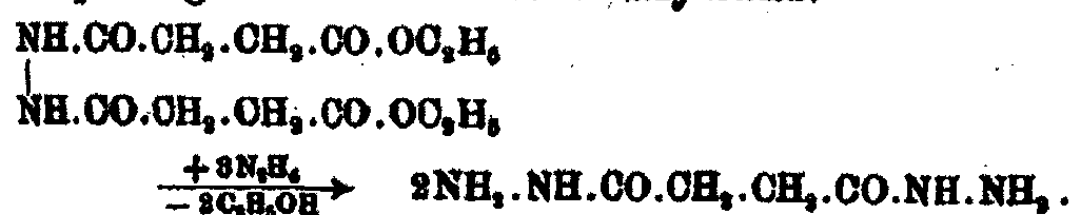
Bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf das Diammoniumsalz wird außer der Hydrazidogruppe auch das salzartig gebundene Hydrazin angegriffen; man erhält so, neben Stickstoffwasserstoff, Bernsteinsäuremonozid oder Succinazidsäure,



Als weiteres Produkt entsteht dabei, wie auch in anderen Fällen¹⁾, durch Zusammentritt der Azidsäure mit unveränderter Hydrazidsäure unter Abspaltung von Stickstoffwasserstoff ein sekundäres Hydrazid, die Hydrazidibernsteinsäure,



Hydrazidibernsteinsäure zeigt das Verhalten einer zwei-basischen Säure. Von ihren Salzen wurden das Ammonium- und das Silbersalz näher untersucht. Aus letzterem, das in Wasser schwer löslich ist, wurde mittels Jodäthyl Hydrazidibernsteinsäurediäthylester bereitet. Dieser gab in alkoholischer Lösung mit Hydrazinhydrat statt des zugehörigen Hydrazids unter Spaltung des Moleküls Succindihydrazid:

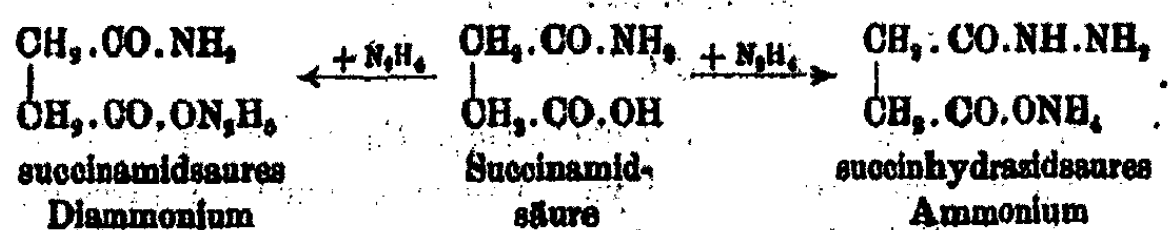


Da Bernsteinsäuremonoäthylester nur umständlich zu bereiten ist, schien es zur Darstellung von Bernsteinsäuremono-

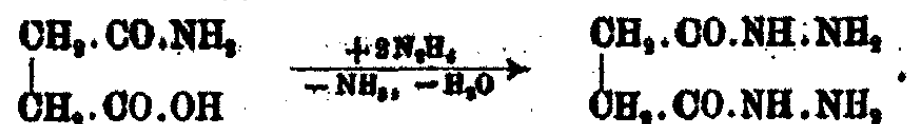
¹⁾ Vgl. Curtius, dies. Journ. [2] 91, 416 (1915).

76 Ourtius: Hydrazide und Azide organischer Säuren:

hydrazid bequemer, statt von dem sauren Ester, von dem leichter zugänglichen sauren Amid, der Succinamidsäure, auszugehen. Die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Succinamidsäure nimmt je nach den Bedingungen einen verschiedenen Verlauf. In alkoholischer Lösung und in der Kälte entsteht einfach succinamidsaures Diammonium, versetzt man dagegen fein gepulverte Succinamidsäure direkt mit Hydrazinhydrat, so erhält man das isomere Ammoniumsalz der Succinhydrazidsäure:



In letzterem Falle wird also die Amidgruppe aus ihrer Stellung durch den Hydrazinrest verdrängt und das so entstehende Ammoniak von dem anderen freien Carboxyl gebunden. Wird endlich die alkoholische Lösung von Succinamidsäure mit überschüssigem Hydrazinhydrat erhitzt, so entsteht unter Ammoniakentwicklung Succindihydrazid:



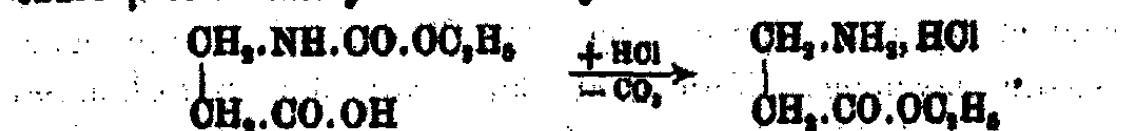
Mit Alkalien spaltet succinhydrazidsaures Ammonium sofort Ammoniak ab. Durch Kondensation mit Benzaldehyd bzw. Benzoylchlorid wurden daraus dargestellt Benzal- bzw. Benzoylsuccinhydrazidsäure,



Bei Einwirkung von salpetriger Säure liefert das Ammoniumsalz ähnlich obigem Diammoniumsalz außer Succinazidsäure Hydrazidibernsteinsäure. Als sekundäres Hydrazid läßt sich letztere aus dem Ammoniumsalz auch mittels Jod gewinnen.

Das aus der ätherischen Lösung der Succinazidsäure durch Kochen mit absolutem Alkohol entstehende Urethan wurde nur in unreinem Zustande als eigentümlich riechendes Öl er-

halten. Dieses sollte bei der Spaltung mit alkoholischer Salzsäure β -Alaninäthylesterchlorhydrat liefern:



Das rohe Urethan wurde zuerst mit alkoholischer Salzsäure im Rohr auf 100° erhitzt. Nach dem Eindunsten der klaren Lösung hinterblieb eine braune Krystallmasse. Diese wurde mit Chloroform, in dem β -Alaninäthylesterchlorhydrat spielend löslich ist, extrahiert. Der Chloroformauszug gab beim Verdunsten einen rotbraunen Sirup, der nicht zum Erstarren zu bringen war. Durch Behandlung mit Benzolsulfochlorid und Kalilauge wurde daraus in geringer Menge ein Produkt erhalten, das unscharf bei 173—175° schmolz, aber sich als verschieden erwies von dem von v. Pechmann¹⁾ beschriebenen Benzolsulfoderivat des β -Alanins vom Schmp. 111 bis 112°. Der in Chloroform unlösliche Anteil bestand aus einem Gemenge von Chlorammonium und einer in schönen Prismen krystallisierenden Substanz, das sich nicht trennen ließ und mit Benzolsulfochlorid in alkalischer Lösung neben Benzolsulfamid wiederum ein Produkt vom Schmp. 175° lieferte.

Bei weiteren Versuchen wurde das rohe Urethan mit alkoholischer Salzsäure in der Kälte stehen gelassen und die Lösung im Vakuum eingedunstet. Der Rückstand enthielt nur wenig Chlorammonium und gab mit Benzolsulfochlorid abermals obige bei 175° schmelzende Verbindung.

Zum Vergleich wurde β -Alanin nach dem Verfahren von Mulder²⁾ aus Ammoniak und β -Jodpropionsäure dargestellt und unter den gleichen Bedingungen wie obiges Urethan mit gesättigter alkoholischer Salzsäure im Rohr erhitzt; dabei wurde kein Ammoniak abgespalten, und der gebildete salzsaure Äthylester gab mit Benzolsulfochlorid und Alkali sofort das erwartete Benzolsulfon- β -alanin vom Schmp. 111—112°. Die Natur des davon verschiedenen aus dem Urethan erhaltenen Körpers vom Schmp. 175° konnte bisher nicht ermittelt werden.

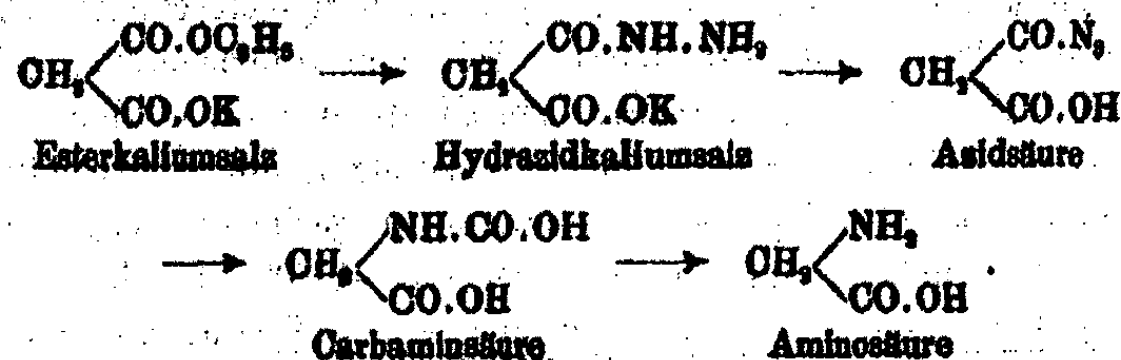
Wenn es somit auch zunächst nicht gelang, Bernsteinsäure mittels der Azidreaktion in β -Alanin überzuführen, so lassen

¹⁾ Ann. Chem. 264, 289 (1891).

²⁾ Ber. 9, 1808 (1876).

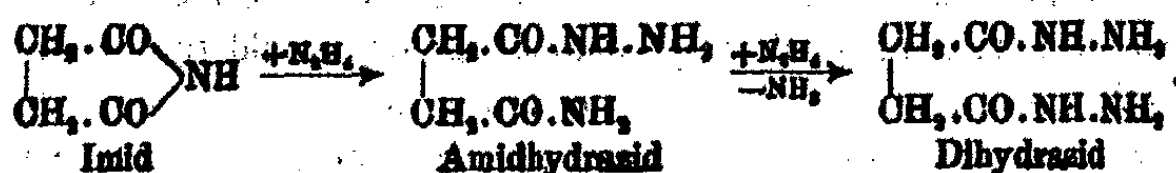
78 Curtius: Hydrazide und Azide organischer Säuren.

sich doch, wie ich neuerdings gefunden habe, auf diesem Wege aus Malonsäure und substituierten Malonsäuren die entsprechenden α -Aminosäuren in ebenso einfacher Weise wie vorzüglicher Ausbeute gewinnen. Man geht dabei von den Esterkaliumsalzen aus und führt diese mit Hydrazinhydrat in die Hydrazidkaliumsalze über; letztere liefern mit Natriumnitrit und Salzsäure unter Entwicklung von Kohlensäure und Stickstoff spontan die Oxyhydrate der Aminosäuren¹⁾:



Ob auch β -Aminosäuren nach diesem modifizierten Verfahren aus den zugehörigen Dicarbonsäuren leicht erhältlich sein werden, ist noch nicht sichergestellt. Über neuerdings zu diesem Zwecke eingeleitete Versuche wird später an anderer Stelle näher berichtet werden, besonders auch über den oben beschriebenen Körper vom Schm. 175°. Ferner ist das Bernsteinsäurediazid einer neuen Untersuchung unterzogen worden.

Herr Muckermann hat endlich auch die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Succinimid näher untersucht. Eine alkoholische Lösung von Succinimid liefert mit Hydrazinhydrat in der Kälte unter Öffnung des Ringes und Anlagerung von 1 Mol. Hydrazin Succinamidhydrazid, während in der Wärme mit einem weiteren Mol. Hydrazin unter Ammoniakentwicklung Succindihydrazid erhalten wird:



Succinamidhydrazid gibt mit 2 Mol. Chlorwasserstoff ein unbeständiges Dihydrochlorid, das schon im Exsiccator über Kali Chlorwasserstoff verliert. Zur weiteren Charakterisierung

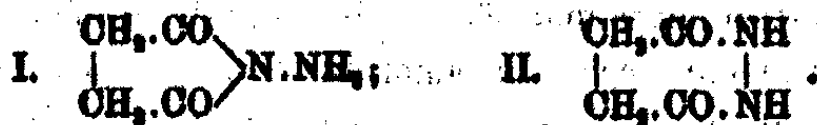
¹⁾ Curtius, Z. angew. Chem. 27, III, 618 (1914); Chem. Ztg. 38, 1121 (1914).

des Amidhydrazids wurden die Kondensationsprodukte mit Benzaldehyd und Benzoylchlorid, Benzal- und Benzoylsuccinamidhydrazid,



dargestellt.

Als zweibasische Säure konnte die Bernsteinsäure gleich obigem Amidhydrazid auch ein Esterhydrazid liefern. Bei Versuchen, dieses aus Bernsteinsäurediäthylester in gleicher Weise darzustellen, wie Oxalsäureesterhydrazid¹⁾, die Herr Hochschwender auf meine Veranlassung unternahm, wurde indessen merkwürdigerweise statt des erwarteten Esterhydrazids eine um 1 Mol. Alkohol ärmere Verbindung erhalten. Für diese kommen zwei Formeln in Betracht:



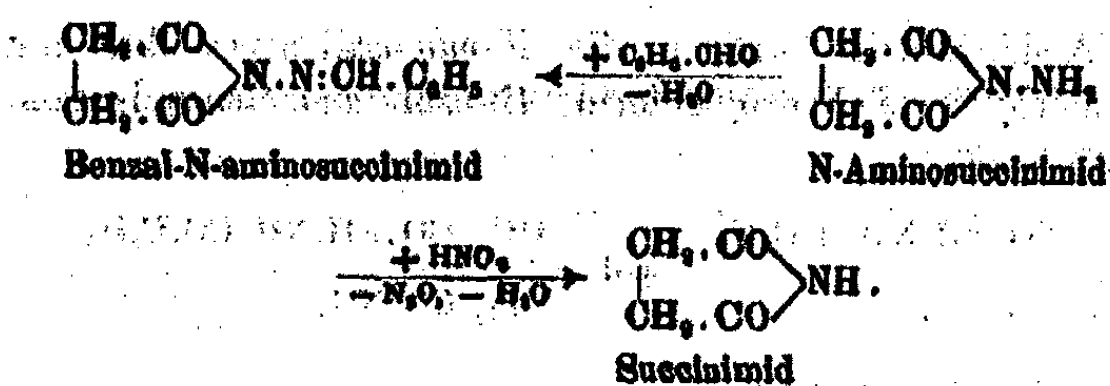
Es liegt also ein cyclisches Hydrazid vor, das sich entweder von einem fünfgliedrigen oder einem sechsgliedrigen Ring ableitet. Enthielte die Substanz nach Formel II eine Hydrazigruppe NH—NH, so sollte sie analog den cyclischen sekundären Hydraziden der Maleinsäure²⁾ und Phtalsäure³⁾ saure Eigenschaften besitzen. Nun liefert die Verbindung aber umgekehrt ein beständiges salzsaures Salz. Mit Benzaldehyd entsteht ferner leicht schon beim Schütteln in wässriger Lösung ein schwer lösliches Kondensationsprodukt. Läßt man endlich auf die Lösung des salzsauren Salzes Natriumnitrit einwirken, so wird unter Abspaltung von einem Stickstoffatom Succinimid gebildet. Aus diesem Verhalten geht mit Sicherheit hervor, daß die Substanz eine freie, an Stickstoff gebundene Aminogruppe enthält und somit im Sinne von Formel I als cyclisches asymmetrisches Hydrazid der Bernsteinsäure oder als N-Aminosuccinimid zu betrachten ist:

¹⁾ Stollé, Ber. 44, 776 (1911); Curtius, dies. Journ. [2] 91, 481 (1915).

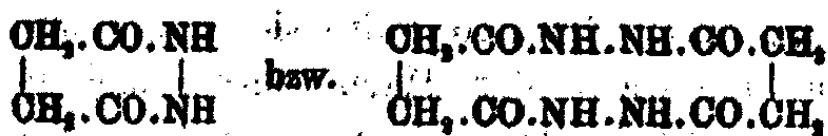
²⁾ Foersterling, dies. Journ. [2] 51, 371 (1895).

³⁾ Davidis, dies. Journ. [2] 54, 68 (1896).

80 Curtius: Hydrazide und Azide organischer Säuren.



Mit dieser Auffassung steht auch die Bildung eines Diacetylderivates bei der Behandlung der Substanz mit Essigsäureanhydrid im Einklang. Von Quecksilberoxyd wird N-Aminosuccinimid in alkoholischer Lösung, auch beim Kochen, kaum angegriffen; dagegen tritt bei direktem Zusammenbringen der stark hygroskopischen, an der Luft rasch zerfließenden Substanz mit Quecksilberoxyd nach einiger Zeit Gasentwicklung und Rotfärbung ein. Löst man endlich die Verbindung in starker Natronlauge und säuert alsdann mit verdünnten Säuren an, so scheidet sich ein amorpher, in Wasser unlöslicher Niederschlag aus, der beim Kochen mit Säuren Hydrazinsalz abspaltet. Diese sehr hoch schmelzende Substanz wurde noch nicht näher untersucht, stellt aber vielleicht ein cyclisches sekundäres Hydrazid dar,



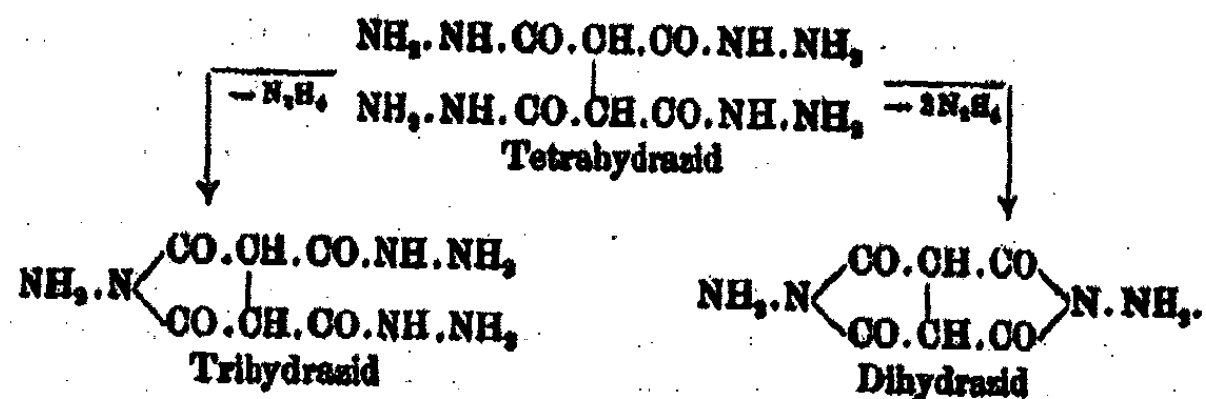
Aus dem dem Bernsteinsäureester homologen Glutarsäurediäthylester konnte mit Hydrazinhydrat weder ein Esterhydrazid noch ein obigem N-Aminosuccinimid entsprechendes cyclisches Hydrazid, sondern nur das bereits bekannte Glutarsäuredihydrazid¹⁾ erhalten werden.

Im Anschluß an interessante Beobachtungen über die Hydrazide der symm. Äthantetracarbonsäure hat dann Herr Thiemann im hiesigen Institut N-Aminosuccinimid noch auf anderem Wege erhalten.

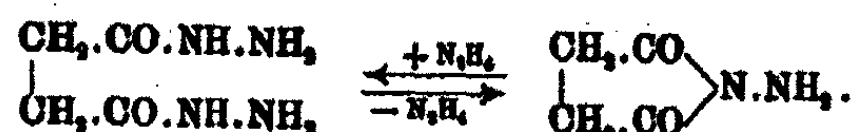
Beim Kochen mit Wasser geht das normale Äthantetracarbonsäuretetrahydrazid unter Abspaltung von 1 Mol. Hydrazin in ein monocyclisches Trihydrazid über, während durch Ein-

¹⁾ Curtius u. Clemm, dies. Journ. [2] 62, 194 (1900).

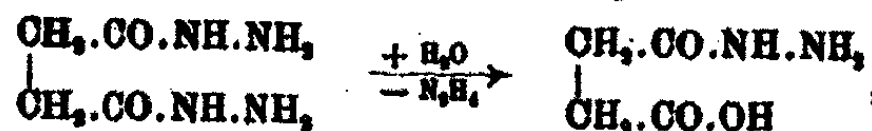
wirkung von Halogenen unter Austritt von 2 Mol. Hydrazin ein bicyclisches Dihydrazid erhalten wird:



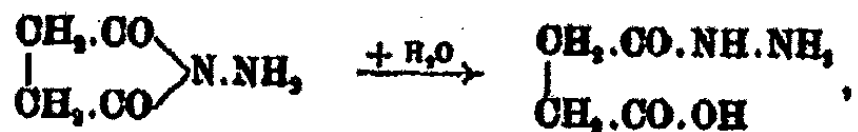
Da nun Succindihydrazid gewissermaßen die Hälfte obigen Tetrahydrazids darstellt, so konnte man auch hier ein analoges Verhalten, also die Bildung eines cyclischen Monohydrazids, des N-Aminosuccinimids, erwarten. In der Tat liefert Succindihydrazid beim Kochen der wäßrigen Lösung N-Aminosuccinimid, das hierbei in Form seiner Benzalverbindung isoliert wurde; umgekehrt addiert N-Aminosuccinimid beim Verreiben mit Hydrazinhydrat glatt 1 Mol. Hydrazin und wird so in Succindihydrazid zurückverwandelt:



Außer N-Aminosuccinimid liefert Succindihydrazid beim Kochen der wäßrigen Lösung Succinhydrazidsäure; diese entsteht wahrscheinlich unmittelbar durch partielle Verseifung,



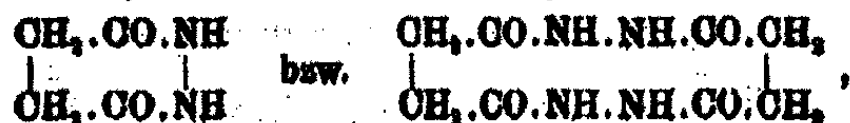
nicht aber aus zuerst gebildetem N-Aminosuccinimid durch hydrolytische Ringsprengung,



da es nicht gelang, aus fertigem N-Aminosuccinimid auch bei längerer Einwirkung von Wasser Succinhydrazidsäure zu erhalten.

Versuche, Succindihydrazid mittels Brom oder Jod in N-Aminosuccinimid überzuführen, verliefen ohne Ergebnis. Bei schwächerer Einwirkung von Brom erhält man neben unver-

anderer Substanz einen in Wasser sehr schwer löslichen Körper, der wohl als cyclisches sekundäres Hydrazid,



zu betrachten sein dürfte. Bei Anwendung von sehr viel Jod wird alles Hydrazid angegriffen unter Bildung von jodwasserstoffsäurem Hydrazin und einer hoch schmelzenden Substanz, die zwar noch eine Benzalverbindung liefert, aber in ihren Eigenschaften von N-Aminosuccinimid gänzlich verschieden ist.

Experimentelles.

I. Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Bernsteinsäuremonoäthylester, Succinaminsäure und Succinimid.

[Nach Versuchen von Ernst Muckermann.¹⁾]



Der erforderliche Bernsteinsäuremonoäthylester wurde nach den Angaben von Heintz²⁾ dargestellt. Man verfährt am zweckmäßigsten in folgender Weise:

In einem Rundkolben mit langem Steigrohr werden 100 g Bernsteinsäureanhydrid mit 400 g frisch über Kalk destilliertem, absolutem Alkohol gekocht, bis der größte Teil desselben entwichen ist. Nach Zusatz von wenig Wasser wird der sich abscheidende zugleich gebildete Diäthylester (Siedep. 109—110° unter 20 mm Druck) abgehoben, der Bernsteinsäuremonoäthylester bleibt in Lösung. Die wäßrige Lösung des Monoesters wird mit Barytwasser neutralisiert, der Überschuß des Baryts durch Einleiten von Kohlensäure entfernt, die Flüssigkeit filtriert und eingedampft. Den Rückstand zieht man mehrere Male mit Alkohol aus und gewinnt aus der alkoholischen Lösung durch Verdunsten im Vakuum das Baryumsalz der Ätherbernsteinsäure. Dieses wird in Wasser gelöst, mit etwas weniger

¹⁾ Ernst Muckermann, „Über die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Bernsteinsäuremonoäthylester, Succinaminsäure und Succinimid“. Inaug.-Diss. Heidelberg 1902. Druck von J. Hörning.

²⁾ Pogg. Ann. 108, 88 (1859).

als der berechneten Menge Schwefelsäure zerlegt und das Wasser im Vakuum bei 10–15 mm Druck und einer Badtemperatur von 50–55° völlig abdestilliert. Den Rückstand zieht man mit Äther aus, filtriert das schwefelsaure Baryum ab und trocknet die ätherische Lösung über Chlorcalcium. Der Siedepunkt des Bernsteinsäuremonoäthylesters lag bei 138,5 bis 140° bei 10 mm Druck und einer Badtemperatur von 160°.

0,1929 g gaben 0,3462 g CO₂ und 0,1172 g H₂O.

0,1818 g gaben 0,3278 g CO₂ und 0,1186 g H₂O.

	Berechnet für C ₆ H ₁₀ O ₄ (146):	Gefunden:	
		I.	II.
C	49,81	48,95	49,17 %
H	6,85	6,76	6,94 „

Nach einer Angabe von Heintz¹⁾ soll der Ester bei gewöhnlichem Druck ohne Zersetzung destillierbar sein. Dieselbe konnte indessen nicht bestätigt werden, denn bei einem Versuch ging bei 248–249° unter 737 mm eine Flüssigkeit über, die zum Teil schon im Ansatzrohr des Fraktionskolbens erstarrte. Der im Destillat ausgeschiedene feste Körper schmolz gegen 115°, welcher Schmelzpunkt auf Bernsteinsäureanhydrid schließen läßt. Im übrigen zeigte der Ester die angegebenen Eigenschaften.

Zur Überführung in succinhydrazidsaures Diammonium werden 8 g Bernsteinsäuremonoäthylester in einem Erlenmeyerkölbchen mit 6 g Hydrazinhydrat versetzt, wobei unter starker Wärmeentwicklung Mischung eintritt. Nach mehrtägigem Stehen im Vakuum über Schwefelsäure zur Entfernung des überschüssigen Hydrazins zeigen sich an der Wandung des Kölbchens einige kleine Krystalle. Die dicke Flüssigkeit erstarrt nach längerem Aufbewahren an einem kühlen Ort zu einem festen Krystallbrei. Die hygroskopische Masse wird in einem Mörser zerkleinert, auf ein kleines Filter gebracht, mit Alkohol und Äther gewaschen, auf Ton ausgestrichen und im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet. Das Rohprodukt (Schmp. 102–103°) wird am besten aus heißem absolutem Alkohol umkrystallisiert; beim Erkalten scheidet sich dann der Körper in feinen Nadeln aus. Aus 90 prozent. Alkohol erhält man derbe, harte Krystalle. Die reine Substanz schmilzt bei 104°.

¹⁾ Pogg. Ann. 108, 86 (1859).

84 Curtius: Hydrazide und Azide organischer Säuren.

- I. 0,1589 g gaben 0,1642 g CO₂ und 0,1026 g H₂O.
 0,0851 g gaben 24,7 ccm N bei 15° und 761 mm.
 II. 0,0998 g gaben 81,2 ccm N bei 27° und 754 mm.

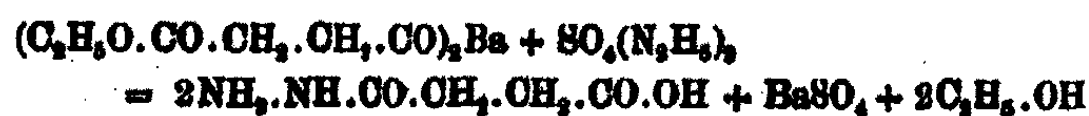
	Berechnet für C ₈ H ₁₀ O ₄ N ₂ (184):	Gefunden:	
		I.	II.
C	29,27	29,28	— %
H	7,82	7,45	— "
N	84,14	84,03	84,28 "

Succinhydrazidsaures Diammonium ist in Wasser spielend löslich, leicht in verdünntem Alkohol, schwerer in absolutem, unlöslich in Äther, Benzol, Ligroin und Chloroform. Die wässrige Lösung reagiert schwach sauer. Versetzt man dieselbe mit Benzaldehyd, so scheidet sich ein Gemenge von Benzaldazin und der Benzalverbindung der Succinhydrazide Säure ab.

0,1997 g Salz gaben 0,2518 g Benzaldazin.

	Berechnet:	Gefunden:
Benzaldazin	0,2588 g	0,2518 g.

Bei dem Versuche, Succinhydrazidsäure statt aus dem freien Monoäthylester aus dessen leichter erhältlichem Baryumsalz durch Umsetzung mit Diammoniumsemisulfat nach der Gleichung:



darzustellen, wurde nur Succindihydrazid erhalten.

5 g Ätherbernsteinsaures Baryum wurden in wenig Wasser gelöst und mit einer Lösung von Diammoniumsulfat, das durch genaue Neutralisation von Hydrazinsulfat mit Hydrazinhydrat bereitet war, versetzt, bis kein Baryumsulfat sich mehr abschied. Nach dem Abfiltrieren ward die Flüssigkeit vorsichtig auf dem Wasserbade eingedampft. Der schmierige Rückstand wurde auf Ton im Vakuumexsiccator möglichst getrocknet und darauf mit heißem absolutem Alkohol ausgezogen, aus dem sich kleine Krystalle abschieden. Zur Reinigung wurden dieselben aus Eisessig umkrystallisiert, mit Alkohol und Äther gewaschen und getrocknet. Der Schmelzpunkt lag bei 157°, während reines Succinhydrazid bei 167° schmilzt.¹⁾ Das Produkt wurde in wenig Wasser gelöst und mit Benz-

¹⁾ Schöfer u. Schwan, dies. Journ. [2] 51, 190 (1895).

aldehyd geschüttelt. Es fiel ein weißer, voluminöser Niederschlag aus, der nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 228—224° schmolz, während Benzalsuccinhydrazidsäure nach S. 88 schon bei 164° schmilzt. Auch die Analyse ergab auf Dibenzalsuccindihydrazid stimmende Zahlen.

- I. 0,0847 g gaben 12,8 ccm N bei 21° und 759 mm.
 II. 0,0984 g gaben 14,5 ccm N bei 19° und 758 mm.

Berechnet für

Benzalsuccinhydrazidsäure	Dibenzalsuccindihydrazid
$C_{11}H_{13}O_3N_2$ (220):	$C_{19}H_{19}O_3N_4$ (322):
N 12,73	17,89 %

Gefunden:

I.	II.
17,18	16,89 %.

Succin-amid-saures Diammonium,



3 g reine Succinamidsäure vom Schmp. 157°, die nach dem von Serda und Wiedemann¹⁾ angegebenen Verfahren aus Succinimid dargestellt wird, werden fein gepulvert, durch schwaches Erhitzen in 95 prozent. Alkohol gelöst und 1,8 g Hydrazinhydrat (1 Mol.) hinzugefügt. Aus der klaren Lösung fallen bereits nach einigen Stunden kleine Krystalle aus, die am nächsten Tage abgesaugt und mit Alkohol und Äther gewaschen werden. Nach dem Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol schmilzt die Substanz bei 118°.

0,1120 g gaben 27,8 ccm N bei 18° und 764 mm.

Berechnet für $C_6H_{11}O_3N_3$ (149):	Gefunden:
N 28,19	28,29 %.

Das Salz löst sich leicht in Wasser, wenig in kaltem, leichter in heißem Alkohol, und ist unlöslich in Äther, Benzol und Chloroform. Die wäßrige Lösung zeigt neutrale Reaktion und gibt mit Benzaldehyd sofort Benzaldazin.

0,2083 g Substanz wurden in Wasser gelöst und mit Benzaldehyd ausgeschüttelt. Das erhaltene Benzaldazin wurde abfiltriert und bei 70° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Berechnet:	Gefunden:
Benzaldazin 0,2908 g	0,2880 g.

¹⁾ Ber. 28, 3284 (1890).

Succin-hydrazid-saures Ammonium,
 $\text{NH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{ONH}_2$.

5 g fein pulverisierte Succinamidsäure werden mit 4,27 g Hydrazinhydrat (2 Mol.) übergossen. Das Gemisch erwärmt sich stark, und gleichzeitig macht sich deutlicher Geruch nach Ammoniak bemerkbar. Nach kurzer Zeit ist völlige Lösung der Säure eingetreten. Einige Tage später haben sich wohlausgebildete, durchsichtige Krystalle abgesetzt, die bei ruhiger Krystallisation bis zentimeterlang und 4—5 mm dick werden. Die Krystalle werden abfiltriert, mit wenig absolutem Alkohol abgespült, dann zwischen Fließpapier getrocknet und durch mehrtägiges Liegenlassen im Exsiccator über Schwefelsäure von den letzten Anteilen Hydrazinhydrat befreit. Aus der Mutterlauge erhält man nach längerem Stehen noch geringe Mengen derselben Substanz. Auch durch nur geringe Verunreinigungen der angewandten Succinamidsäure und des Hydrazinhydrats wird die Ausbeute an succinhydrazidsaurem Ammonium stark beeinträchtigt, unter Umständen sogar die Bildung ganz verhindert.

Zur Analyse wurde das fein gepulverte Salz im Exsiccator über Schwefelsäure bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

- I. 0,1808 g gaben 0,1558 g CO_2 und 0,0842 g H_2O .
 0,0988 g gaben 25,5 ccm N bei 27° und 748 mm.
 II. 0,0970 g gaben 24,9 ccm N bei 26° und 749 mm.

Berechnet für		Gefunden:	
$\text{C}_4\text{H}_{11}\text{O}_5\text{N}_2$ (149):		I.	II.
C	82,21	82,38	— %
H	7,88	7,15	— "
N	28,19	28,08	28,06 „

Succinhydrazidsaures Ammonium schmilzt bei 122—128°. Die derben Krystalle verwittern leicht an der Luft; im Exsiccator über Schwefelsäure oder in gut verschlossenem Gefäß kann man sie lange unverändert aufbewahren. Das Salz löst sich spielend in kaltem Wasser, aber nur wenig in heißem verdünntem Alkohol; in allen anderen Lösungsmitteln ist es unlöslich. Die wäßrige Lösung reagiert neutral. Sie bleibt mit Silbernitrat klar, selbst auf Zusatz einiger Tropfen Ammoniak; bei gelindem Erhitzen jedoch trübt sich die Mischung, wird

braun und zersetzt sich unter Abscheidung eines schönen Silberspiegels.

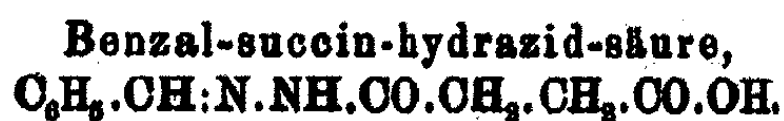
Kocht man die wäßrige Lösung des Salzes kurz auf, so bleibt es unverändert; auf Zusatz von Benzaldehyd entsteht reine Benzalsuccinhydrazidsäure vom Schmp. 164°. Bei längerem Kochen mit verdünntem Alkohol wird jedoch Hydrazin abgespalten, das als Benzaldazin (Schmp. 93°) nachgewiesen wurde.

Beim Versetzen einer kleinen Probe des Salzes mit Kalilauge tritt bald, zumal nach gelindem Erwärmen, deutlicher Geruch nach Ammoniak auf.

Zur quantitativen Bestimmung des Gehaltes an Ammoniak wurde das Salz in Wasser gelöst und nach Zusatz von verdünnter Schwefelsäure so lange Benzaldehyd unter Umschütteln zugefügt, bis keine Fällung von Benzalsuccinhydrazidsäure mehr bemerkbar war. Letztere wurde abfiltriert, das Filtrat durch mehrmaliges Ausschütteln mit Äther von Benzaldehyd befreit, und der Äther aus der Flüssigkeit durch gelindes Erhitzen auf dem Wasserbade entfernt. Die so erhaltene Lösung von schwefelsaurem Ammonium wurde mit Natronlauge übersättigt, das frei werdende Ammoniak in überschüssige Normalsalzsäure abdestilliert und der Säureüberschuß mit Normalkalilauge zurücktitriert.

0,9861 g verbrauchten 6,4 ccm n-HCl.

	Berechnet:	Gefunden:
NH ₃	0,1108 g	0,1088 g.



I. Aus succinhydrazidsaurem Diammonium.

Man löst einen Teil Diammoniumsalz in 15–20 Teilen Wasser und fügt etwa zwei Teile Benzaldehyd zu. Nach kräftigem Schütteln scheidet sich ein hellgelber, flockiger Niederschlag ab, der beim Kochen der Mischung zum Teil in Lösung geht; gelbes Benzaldazin bleibt ungelöst und wird heiß abfiltriert. Sobald das Filtrat erkaltet ist, fügt man nochmals wenig Benzaldehyd zu und filtriert nach abermaligem Umschütteln und Aufkochen, um auf diese Weise das Benzaldazin möglichst vollständig zu entfernen. Aus dem heißen Filtrat von Benzaldazin scheidet sich Benzalsuccinhydrazidsäure als weiße, voluminöse Masse ab, die nach dem Absaugen mit Alkohol und Äther von den letzten Spuren Benzaldazin befreit

88 Curtius: Hydrazide und Azide organischer Säuren.

wird. Das Rohprodukt schmilzt bei 158°. Durch Umkrystallisieren aus wenig Wasser wird die Substanz in Form zarter, weißer Blättchen vom Schmp. 164° rein erhalten.

- I. 0,0988 g gaben 0,2160 g CO₂ und 0,0482 g H₂O.
 0,060 g gaben 6,5 ccm N bei 18° und 758 mm.
 II. 0,070 g gaben 8,2 ccm N bei 21° und 742 mm.

Berechnet für		Gefunden:	
C ₁₁ H ₁₃ O ₂ N ₂ (220):		I.	II.
C	60,00	59,98	— %
H	5,45	5,44	— "
N	12,78	12,77	12,01 "

Man kann das zunächst erhaltene Gemenge von Benzaldazin und obiger Benzalverbindung auch unmittelbar mit Äther trennen, in welchem letztere nur wenig löslich ist.

II. Aus succinhydrazidsaurem Ammonium.

1 g Ammoniumsalz wird in 20 ccm Wasser gelöst und 1 g Benzaldehyd hinzugefügt. Auf Zusatz einiger Tropfen verdünnter Schwefelsäure fällt nach kräftigem Schütteln das Kondensationsprodukt als gelblich weiße, voluminöse Masse aus. Die Verbindung wird abgesaugt und zur Entfernung von Spuren Benzaldazin mit wenig Alkohol und Äther gewaschen. Man erhält so ein rein weißes Pulver vom Schmp. 164°.

- I. 0,1284 g gaben 0,2884 g CO₂ und 0,0616 g H₂O.
 0,0972 g gaben 11,7 ccm N bei 29° und 750 mm.
 II. 0,0961 g gaben 10,9 ccm N bei 20° und 752 mm.

Berechnet für		Gefunden:	
C ₁₁ H ₁₃ O ₂ N ₂ (220):		I.	II.
C	60,00	60,19	— %
H	5,45	5,38	— "
N	12,78	12,96	12,84 "

Benzalsuccinhydrazidsäure ist wenig löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser, ebenso in heißem Alkohol; in Äther ist die Verbindung schwer löslich. Aus letzterem krystallisiert sie in feinen Nadeln. Aus absolutem Alkohol erhält man weiße, glänzende Blättchen.

Bei längerem Erhitzen mit Alkohol wird die Benzalverbindung in Benzaldazin und Bernsteinsäure gespalten. 5 g wurden mit verdünntem Alkohol mehrere Stunden lang am Rückflußkühler gekocht, und alsdann die Lösung heiß filtriert. Nach

dem Erkalten schieden sich gelbe, feine Kryställchen ab, die nach dem Absaugen völlig löslich in Äther waren und nach dem Verdunsten des letzteren 0,2 g Benzaldazin vom Schmp. 93° hinterließen. Das Filtrat wurde eingedampft, und der Rückstand, eine zähe, gelbe Krystallmasse, aus wenig Wasser umkrystallisiert. Die so erhaltenen farblosen Krystalle waren offenbar Bernsteinsäure; ihr Schmp. lag bei 185°.

Durch konzentrierte Säuren wird Benzalsuccinhydrazidsäure unter Zersetzung gelöst; auch beim Erhitzen mit verdünnten Säuren wird sie in ihre Komponenten, Benzaldehyd, Hydrazin und Bernsteinsäure, zerlegt.

o-Oxybenzal-succin-hydrazid-säure,
 $\text{HO.C}_6\text{H}_4.\text{CH:N.NH.CO.CH}_2.\text{CH}_2.\text{CO.OH.}$

Wird durch Schütteln und gelindes Erwärmen der wäßrigen Lösung von succinhydrazidsaurem Diammonium mit Salicylaldehyd als gelber, flockiger Niederschlag zusammen mit o-Oxybenzaldazin erhalten und geht beim Kochen in Lösung.

Das ungelöst bleibende o-Oxybenzaldazin wird abfiltriert und aus absolutem Alkohol umkrystallisiert. Man erhält so gelbe Nadeln, die bei 211°¹⁾ schmelzen.

0,0538 g gaben 5,4 ccm N bei 12° und 764 mm.

Berechnet für $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}_2$ (240):		Gefunden:
N	11,67	11,97 %

Aus dem heißen, wäßrigen Filtrat vom Salazin fällt nach dem Erkalten ein weißer, flockiger Niederschlag von o-Oxybenzalsuccinhydrazidsäure aus, der nach dem Abfiltrieren aus heißem Wasser umkrystallisiert wird. Schmp. 193°. Die Substanz ist in kaltem Wasser nahezu unlöslich, leichter löslich in siedendem, wenig in Alkohol und Äther.

0,1182 g gaben 0,2486 g CO_2 und 0,056 g H_2O .

0,0704 g gaben 7,8 ccm N bei 17° und 761 mm.

Berechnet für $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{O}_4\text{N}_2$ (236):		Gefunden:
C	55,93	56,20 %
H	5,03	5,26 „
N	11,87	12,05 „

¹⁾ Curtius u. Melsbach, dies. Journ. [2] 81, 546 (1910).

m-Nitrobenzal-succin-hydrazid-säure,
 $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH} : \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{OH}$.

Versetzt man die wäßrige Lösung des succinhydrazidsauren Diammoniums mit einer alkoholischen Lösung von m-Nitrobenzaldehyd, so fällt ein gelber, flockiger Niederschlag aus. Durch Kochen der Mischung geht das Kondensationsprodukt der Succinhydrazidsäure in Lösung, das nebenbei gebildete m-Nitrobenzaldazin bleibt ungelöst und wird abfiltriert. Letzteres schmolz nach dem Umkrystallisieren bei 192°. ¹⁾

0,0785 g gaben 12,8 ccm N bei 16° und 756 mm.

Berechnet für $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_5\text{N}_2$ (298):	Gefunden:
N 18,78	18,91 %.

Die aus dem Filtrat beim Erkalten abgeschiedene hellgelbe m-Nitrobenzalsuccinhydrazidsäure wird mit Alkohol und Äther gewaschen und aus absolutem Alkohol umkrystallisiert. Schmp. 207°. Wenig löslich in kaltem, leichter in heißem Wasser, löslich in heißem Alkohol, unlöslich in Äther oder Benzol.

0,060 g gaben 7,8 ccm N bei 11° und 756 mm.

Berechnet für $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_5\text{N}_2$ (285):	Gefunden:
N 15,85	15,42 %.

Aceton-succin-hydrazid-säure,
 $(\text{CH}_3)_2\text{C} : \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{OH}$.

Succinhydrazidsaures Diammonium wurde in siedendem Aceton gelöst. Beim Erkalten der filtrierten Lösung fiel ein fein krystallines Pulver aus vom Schmp. 145°. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Aceton schmolz der Körper bei 161°. Das Produkt war nicht rein.

0,0664 g gaben 10,6 ccm N bei 22° und 758 mm.

Berechnet für $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_5\text{N}_2$ (172):	Gefunden:
N 16,28	18,08 %.

Benzoyl-succin-hydrazid-säure,
 $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{OH}$.

Eine wäßrige Lösung von 2 g rohem succinhydrazidsaurem Ammonium wird mit 2 g Benzoylchlorid versetzt und unter

¹⁾ Curtius u. Lublin, Ber. 33, 2462 (1900).

Zusatz von Natronlauge bis zur bleibenden alkalischen Reaktion kräftig geschüttelt. Dabei fällt wenig einer schmierigen Masse aus, die sich zu kleinen Kügelchen zusammenballt. Diese werden nach dem Abfiltrieren auf Ton getrocknet; der Schmelzpunkt des Rohproduktes liegt bei 195°. Durch Umkrystallisieren aus wenig absolutem Alkohol werden weiße, filzige Nadelchen gewonnen vom Schmp. 234°. Die alkoholische Lösung gibt mit Wasser eine schwammige Fällung. Diese Substanz ist Dibenzoylhydrazin.¹⁾

0,0650 g gaben 6,9 ccm N bei 21° und 745 mm.

Berechnet für C ₁₄ H ₁₂ O ₂ N ₂ (240):	Gefunden:
N 11,66	11,85 %.

Die filtrierte alkalische Flüssigkeit enthält Ammoniak, das durch einen Luftstrom in eine mit Wasser gefüllte Waschflasche übergetrieben und darin mit Nessler's Reagens nachgewiesen wurde.

Hierauf wird die alkalische Lösung mit Salzsäure angesäuert. Dabei scheidet sich Benzoylsuccinhydrazidsäure als weißer Niederschlag ab. Um etwas noch vorhandene Benzoesäure zu entfernen, wird das abgesaugte und wohl getrocknete Produkt mit Äther wiederholt ausgezogen und dann aus wenig heißem absolutem Alkohol umkrystallisiert. Schmelzpunkt 175°. Unter dem Mikroskop erkennt man säulenförmige, rissige Krystalle. Diese sind nahezu unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, noch leichter in Natronlauge.

0,1658 g gaben 0,3402 g CO₂ und 0,0782 g H₂O.

0,1035 g gaben 10,9 ccm N bei 20° und 752 mm.

Berechnet für C ₁₁ H ₁₂ O ₄ N ₂ (236):	Gefunden:
C 55,98	55,96 %
H 5,08	4,91 „
N 11,87	11,92 „

Succin-azid-säure, N₂.CO.CH₂.CH₂.CO.OH.

I. Aus dem Diammoniumsalz der Succinhydrazidsäure.

3 g Diammoniumsalz werden in etwa 15 ccm Wasser gelöst und 1,5 g Natriumnitrit in konzentrierter wäßriger Lösung zugesetzt; die Flüssigkeit wird mit Äther überschichtet und in einer Kältemischung aus Eis und Kochsalz abgekühlt. Unter

¹⁾ Curtius, Ber. 23, 3029 (1890).

92 Curtius: Hydrazide und Azide organischer Säuren.

fortwährendem Umschwenken läßt man langsam die berechnete Menge Schwefelsäure, die mit Wasser verdünnt und ebenfalls abgekühlt ist, zutropfen. Sofort tritt stürmische Gasentwicklung auf; gleichzeitig macht sich der unerträgliche Geruch des Stickstoffwasserstoffs bemerkbar. Nach kurzem Stehen in Eiswasser wird die ätherische Lösung des Azids von der wäßrigen Flüssigkeit getrennt und letztere noch einige Male mit Äther ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung des Azids wird durch ein trockenes Doppelfilter filtriert. Beim Verdunsten hinterblieben nur Spuren einer farblosen Substanz, die nicht mehr lebhaft verpufft.

Aus der wäßrigen Flüssigkeit scheidet sich ein weißer, voluminöser Körper in geringer Menge aus, der nach dem Umkrystallisieren bei 212° schmolz und sich als die später S. 96 näher beschriebene Hydrazidbernsteinsäure erwies.

II. Aus dem Ammoniumsalz der Succinhydrazidsäure.

10 g Ammoniumsalz werden in wenig Wasser gelöst, 5 g Natriumnitrit in konzentrierter wäßriger Lösung zugegeben, die Flüssigkeit mit Äther überschichtet und wie bei I. unter starker Kühlung die berechnete Menge Schwefelsäure langsam unter Umschwenken zufließen gelassen. Die Temperatur ist dabei stets unter Null Grad zu halten. Nach Zusatz eines jeden Tropfens Säure tritt lebhaft Gasentwicklung auf. Man läßt $\frac{1}{4}$ Stunde lang in Eiswasser stehen, gießt dann den Äther ab und zieht noch einige Male mit frischem Äther aus. Die vereinigten ätherischen Auszüge werden durch ein zuvor getrocknetes Doppelfilter abfiltriert und dann im Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur eingedunstet. Der weiße, krystallinische Rückstand von Succinazidsäure verpufft schwach beim Erhitzen auf dem Platinblech. Erwärmt man eine Probe gelinde mit Silbernitratlösung, so entsteht ein weißer Niederschlag von Stickstoffsilber.

Aus der wäßrigen Flüssigkeit fällt auch hier Hydrazidbernsteinsäure voluminös aus.

2,0074 g Ammoniumsalz gaben, ebenso behandelt, 0,2844 g festes Azid. Dieses wurde in Natronlauge gelöst, mit Schwefelsäure angesäuert, die freiwerdende Stickstoffwasserstoffsäure mit Wasserdampf übergetrieben und mit Natronlauge von bekanntem Gehalt titriert.

	Berechnet:	Gefunden:
N ₂ H	0,0855 g	0,1818 g.

Mit der Stickstoffwasserstoffsäure ist also wahrscheinlich auch Bernsteinsäure übergegangen.

Urethan aus Succinazidsäure und Äthylalkohol,
 $C_2H_3O.CO.NH.CH_2.CH_3.CO.OH?$

Die sorgfältig getrocknete ätherische Lösung des Azids wird mit etwa 100 ccm absolutem Alkohol versetzt und im Wasserbad am Rückflußkühler allmählich erwärmt. Schon bei gelindem Erhitzen entwickelt sich lebhaft Gas. Dieses enthält Spuren von Kohlensäure, wie mit Barytwasser nachgewiesen wurde. Nach mehrstündigem Kochen ist die Gasentwicklung beendet. Man destilliert den Äther auf dem Wasserbade ab und läßt, da bei weiterem Erhitzen beträchtliche Mengen Urethan mit den Alkoholdämpfen übergehen, im Vakuum verdunsten. Der Rückstand bildet ein schwach gelb gefärbtes Öl von aromatischem Geruch. Dieses ist in Wasser unlöslich, in Alkohol und Äther löslich. Beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure entwickelt sich sofort Kohlensäure.

Die Ausbeute ist sehr gering; aus 10 g succinhydrazid-saurem Ammonium erhält man durchschnittlich nur 0,75 g Urethan. Verarbeitet wurden in dieser Weise ca. 75 g Ammoniumsalz. Geht man statt von dem Ammonium- von dem Diammoniumsalz aus, so ist die Ausbeute noch viel schlechter. Aus 8–10 g wurden höchstens 0,25 g Urethan erhalten.

Einwirkung von alkoholischer Salzsäure. 0,75 g Urethan (aus 10 g succinhydrazidsaurem Ammonium) wurden in salzsäuregesättigtem Alkohol aufgelöst und im Rohr 5 bis 6 Stunden lang auf 100° erhitzt. Drei weitere Portionen wurden in derselben Weise behandelt. Beim Öffnen der Röhren entwich mit großer Gewalt Kohlensäure. Der Bombeninhalte bestand aus zwei Schichten; die obere, etwas gelb gefärbte enthielt Chloräthyl und war nach kurzer Zeit verdunstet. Die untere Flüssigkeit, die salzsauren β -Aminopropionsäureäthylester enthalten sollte, wurde im Vakuum über Kali verdunstet. Anfangs schieden sich lange Krystalle ab, welche abgesaugt und mit Alkohol gewaschen wurden. Sie erwiesen sich als Chlorammonium, das mit geringen Mengen organischer Substanz

94 Curtius: Hydrazide und Azide organischer Säuren.

vermengt war; beim Erhitzen einer Probe im Glühröhrchen sublimierte die Substanz größtenteils unzersetzt unter Hinterlassung von wenig kohligem Rückstand.

Die Mutterlauge gab beim Verdunsten eine braune, krystallinische Masse. Da zum Vergleich auf anderem Wege¹⁾ dargestellter salzsaurer β -Aminopropionsäureäthylester spielend in Chloroform löslich war, wurde der Rückstand zweimal mit diesem Lösungsmittel ausgezogen.

Das rotbraune Filtrat wurde zunächst auf dem Wasserbade eingeengt, und der Rest des Chloroforms im Vakuum verdunstet. Der Rückstand, ein dicker, rotbrauner Sirup, war selbst durch längeres Stehenlassen in einer Kältemischung nicht zum Erstarren zu bringen. Der Sirup wurde in verdünnter Kalilauge gelöst, Benzolsulfochlorid zugefügt und unter Erwärmen auf 40—50° geschüttelt, bis der Geruch des Chlorids verschwunden war. Nach dem Erkalten wurde filtriert, mit Salzsäure angesäuert und, als sich nichts festes abschied, mit Äther ausgezogen. Nach dem Verdunsten hinterließ letzterer wenig eines festen Körpers. Im Kapillarrohr erhitzt, begann derselbe bei 145° zu erweichen und schmolz gegen 173—175°. Wegen der erhaltenen geringen Menge konnte das Produkt leider nicht umkrystallisiert und analysiert werden.

Die durch zweimaliges Ausziehen mit Chloroform erhaltene weiße Krystallmasse (0,5 g) erwies sich bei der mikroskopischen Untersuchung als ein Gemenge zweier Körper; die Hauptmenge bestand aus Chlorammonium mit seinen charakteristischen Krystallformen, andererseits waren lange, breite, optisch anisotrope Prismen zu erkennen. Auf dem Objektträger schoß aus der wäßrigen Lösung zunächst der letztere Körper in langen, spießigen Krystallen an, die sich in Kreuzform übereinanderlegten, dann erst das Chlorammonium. Eine Trennung war nicht möglich. Ein kleiner Teil wurde in wenig Wasser gelöst und mit Platinchlorid gefällt. Der Niederschlag war Ammoniumplatinchlorid.

0,0875 g gaben geglüht 0,0414 g Pt.

Berechnet für $\text{PtCl}_6(\text{NH}_4)_2$ (444):
Pt 48,92

Gefunden:
42,46 %.

¹⁾ Lengfeld u. Stieglitz, Am. Chem. Journ. 15, 509 (1898).

Der Rest der obigen Krystallmasse wurde in konzentrierter, wäßriger Lösung mit Kalilauge und Benzolsulfochlorid versetzt. Schon aus der alkalischen Flüssigkeit fiel beim Schütteln ein weißer, schwammiger Körper aus, der sich zu kleinen Klumpen zusammenballte. Nach dem Abfiltrieren und Trocknen auf Ton wurde die Substanz aus wenig absolutem Alkohol umkrystallisiert. Die so erhaltenen schönen, weißen Nadeln schmolzen bei 156° und erwiesen sich als Benzolsulfamid.

0,0504 g gaben 4,2 ccm N bei 20° und 758 mm.

Berechnet für $C_6H_5O_2NS$ (157):	Gefunden:
N	8,92
	9,50 %.

Das alkalische Filtrat von Benzolsulfamid wurde mit Salzsäure angesäuert und mit Äther mehrere Male ausgezogen. Beim Verdunsten des Äthers hinterblieb ein weißer Körper, der wegen seiner geringen Menge nicht umkrystallisiert werden konnte. Das Rohprodukt schmolz unscharf gegen 170°, war also vermutlich mit der aus dem Rückstande des Chloroformauszuges erhaltenen Substanz identisch.

Bei einem weiteren Versuch wurde das Urethan in der Kälte mit alkoholischer Salzsäure behandelt. Urethan (aus 15 g succinhydrazidsaurem Ammonium) wurde in Alkohol gelöst und unter Kühlung Salzsäuregas bis zur Sättigung eingeleitet. Nach dem Verdunsten der Lösung im Fraktionierkolben unter vermindertem Druck wurde der ölige Rückstand, der kaum nachweisbare Mengen Chlorammonium enthielt, unmittelbar mit Benzolsulfochlorid, wie angegeben, behandelt. Auch hier wurden nur geringe Mengen eines Körpers erhalten, der in rohem Zustand gegen 175° schmolz. In dem Hals des Fraktionierkolbens hatte sich eine äußerst dünne Schicht blättriger Krystalle abgesetzt, die nach dem Aufnehmen mit Alkohol ebenfalls mit Benzolsulfochlorid behandelt wurden, aber ein bereits gegen 80° schmelzendes Produkt lieferten. Auch dieses konnte wegen der erhaltenen minimalen Menge nicht genauer untersucht werden.

Zum Vergleich wurde β -Alanin nach dem Verfahren von Mulder¹⁾ aus Ammoniak und β -Jodpropionsäure dargestellt

¹⁾ Ber. 9, 1908 (1876).

96 Curtius: Hydrazide und Azide organischer Säuren.

und in gleicher Weise wie obiges Urethan mit alkoholischer Salzsäure im Rohr erhitzt. Beim Verdunsten der Lösung hinterblieb salzsaurer β -Alaninäthylester vom Schmp. 55–56°; Lengfeld und Stieglitz¹⁾ fanden 65,5°, Weidel und Roithner²⁾ 69–71°. Durch Behandeln mit Benzolsulfochlorid und Alkali wurde daraus Benzolsulfo- β -alanin erhalten, das in Übereinstimmung mit den Angaben von v. Pechmann³⁾ bei 111–112° schmolz.

Hydrazidibernsteinsäure,



Scheidet sich, wie Seite 92 beschrieben, bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf das Diammonium- oder Ammoniumsalz der Succinhydrazidsäure aus der wäßrigen Flüssigkeit als weißes, voluminöses Pulver aus, das, abgesaugt, mit Wasser ausgewaschen und getrocknet, bei 205° schmilzt. Aus 10 g Ammoniumsalz werden etwa 4 g Säure erhalten. In kaltem Wasser ist das Rohprodukt wenig löslich, leicht in heißem, unlöslich in Alkohol und Äther. Zur Reinigung wird es aus wenig heißem Wasser umkrystallisiert. Die so erhaltenen weißen, glänzenden Blättchen schmelzen bei 212° unter lebhafter Gasentwicklung.

0,1778 g gaben 0,2699 g CO₂ und 0,0889 g H₂O.

0,1254 g gaben 13,4 ccm N bei 17° und 761 mm.

Berechnet für C ₆ H ₁₀ O ₆ N ₂ (232):		Gefunden:
C	41,88	41,40 %
H	5,17	5,24 „
N	12,07	12,40 „

Hydrazidibernsteinsäure löst sich in Sodalösung unter Kohlensäureentwicklung. Auch von kalter konzentrierter Salzsäure wird die Substanz nahezu völlig gelöst. Beim Erhitzen der salzsauren Lösung wird Hydrazinsalz abgespalten.

Etwa 0,5 g wurden mit Salzsäure im Einschlußrohr auf 110–120° erhitzt. Beim Öffnen des Rohres war kein Druck bemerkbar. Aus der hellgelben Flüssigkeit waren kleine, derbe Krystalle ausgefallen. Diese wurden abfiltriert; der Schmelzpunkt lag bei 195–196°. Eine Probe gab,

¹⁾ Am. Chem. Journ. 15, 509 (1893).

²⁾ Mon. 17, 179 (1896).

³⁾ Ann. Chem. 264, 289 (1891).

in Wasser gelöst, mit Benzaldehyd Benzaldazin, das nach dem Umkrystallisieren bei 98° schmolz. Danach waren die Krystalle offenbar Hydrazinbichlorid.

Außer auf obigem Wege wird Hydrazidibernsteinsäure aus succinhydrazidsaurem Ammonium auch mittels Jod erhalten.

Man löst 3 g Ammoniumsalz in wenig Wasser und setzt eine Lösung von 2,55 g Jod in absolutem Alkohol in kleinen Portionen zu. Unter heftiger Stickstoffentwicklung nimmt die Mischung eine hellbraune Färbung an, die aber nach kurzer Zeit, zumal nach gelindem Erwärmen, verschwindet. Beim Verdampfen zur Trockne hinterbleibt eine körnig krystalline Masse, die im Schmelzröhrchen bei 185° braun wird und bei 208° schmilzt. Durch Umkrystallisieren aus wenig heißem Wasser erhält man eine Hydrazidibernsteinsäure vom Schmp. 212°.

0,0989 g gaben 10,5 ccm N bei 15° und 750 mm.

Berechnet für $C_6H_{11}O_6N_2$ (282):	Gefunden:
N 12,07	12,27 %.

Die wäßrige Mutterlauge liefert beim Einengen eine zweite Krystallisation. Diese wird aber schon bei 180° gelb und schmilzt bei 192° und ist durch jodwasserstoffsäures Hydrazin verunreinigt.

Ammoniumsalz. Scheidet sich beim Verdunsten einer Lösung der Säure in Ammoniak im Exsiccator über Schwefelsäure in radialstrahlig angeordneten, zierlichen Nadeln ab, die in Wasser leicht löslich sind.

Silbersalz. Fällt auf Zusatz der berechneten Menge Silbernitrat zu der konzentrierten Lösung des Ammonsalzes als weißes, amorphes Pulver aus und wird nach dem Absaugen und Auswaschen mit Wasser, Alkohol und Äther zuerst im Exsiccator über Schwefelsäure und dann bei 70° völlig getrocknet; dabei färbt sich das Salz leicht bräunlich.

I. 0,2217 g gaben geglüht 0,1049 g Ag.

II. 0,2087 g gaben geglüht 0,0988 g Ag.

Berechnet für	Gefunden:
$C_6H_{10}O_6N_2Ag_2 + \frac{1}{2}H_2O_2$ (455):	I. II.
Ag 47,47	47,82 47,84 %.

Hydrazi-dibernsteinsäure-diäthylester,

NH.CO.CH₂.CH₂.CO.OO.C₂H₅,

NH.CO.CH₂.CH₂.CO.OO.C₂H₅.

98 Curtius: Hydrazide und Azide organischer Säuren.

5 g des getrockneten Silbersalzes werden mit etwa 10 g Jodäthyl und 20—80 g absolutem Äther mehrere Stunden lang am Rückflußkühler erhitzt. Nach dem Erkalten wird abfiltriert und der Rückstand dreimal mit absolutem Alkohol ausgezogen. Durch Eindampfen der Filtrate vom Jodsilber auf dem Wasserbade erhält man eine weiße Masse vom Schmp. 125°. Diese liefert, aus wenig Alkohol umkrystallisiert, den reinen Ester, der bei 127—128° schmilzt.

0,0861 g gaben 0,1675 g CO₂ und 0,0528 g H₂O.

0,0896 g gaben 7,6 ccm N bei 15° und 755 mm.

Berechnet für C ₁₂ H ₂₀ O ₆ N ₂ (288):		Gefunden:
C	50,00	49,89 %
H	6,94	6,75 "
N	9,78	9,88 "

Hydrazidibernsteinsäurediäthylester ist schon in kaltem Wasser leicht löslich, sehr leicht in heißem Alkohol. In Äther ist der Ester wenig löslich und krystallisiert daraus in feinen Nadeln.

Umwandlung in Succindihydrazid. Versetzt man die alkoholische Lösung von 5 g obigen Esters (1 Mol.) mit 1,7 g Hydrazinhydrat (2 Mol.), so tritt sofort eine milchige Trübung auf. Nach mehreren Stunden scheiden sich kleine, zu Büscheln vereinigte Nadeln ab. Nach dem Absaugen und Auswaschen mit Alkohol und Äther zeigt das Rohprodukt den Schmp. 166°. Aus verdünntem Alkohol krystallisierte die Substanz in weißen, silberglänzenden Blättchen vom Schmp. 167° und erwies sich auch durch ihre übrigen Eigenschaften sowie durch die Analyse als Succindihydrazid.¹⁾

0,0950 g gaben 0,1152 g CO₂ und 0,0580 g H₂O.

0,1049 g gaben 34,2 ccm N bei 12° und 751 mm.

Berechnet für C ₄ H ₁₀ O ₂ N ₂ (146):		Gefunden:
C	32,88	33,07 %
H	6,85	6,78 "
N	33,36	33,24 "

Zur weiteren Charakterisierung wurde das so gewonnene Succindihydrazid noch in das salzsaure Salz und in die Dibenzalverbindung übergeführt; ersteres schmolz, wie angegeben, bei 203° unter Gasentwicklung, letztere, deren Schmelzpunkt bisher noch nicht bestimmt worden war, bei 224°.

¹⁾ Schöfer u. Schwan, dies. Journ. [2] 51, 190 (1895).

Curtius: Hydrazide und Azide organischer Säuren.



Succin-amid-hydrazid, $\text{NH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$.

Kocht man 5 g Succinimid mit 4,8 g Hydrazinhydrat (2 Mol.) längere Zeit in alkoholischer Lösung, so entwickelt sich Ammoniak. Die beim Erkalten ausfallende Substanz zeigte die Eigenschaften und Zusammensetzung des Succin-dihydrazids.

0,1105 g gaben 88 ccm N bei 25° und 758 mm.

Berechnet für $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2$ (146):		Gefunden:
N	88,86	88,00 %.

Werden dagegen 10 g fein gepulvertes Succinimid in etwa 40 ccm absolutem Alkohol durch anhaltendes Schütteln gelöst und mit 4,8 g Hydrazinhydrat (1 Mol.), ohne zu erwärmen, versetzt, so fallen bereits nach einigen Stunden aus der klaren Flüssigkeit kleine Krystalle aus, die am nächsten Tage den ganzen Kolbeninhalt als leichte Masse durchsetzen. Letztere wird abgesaugt und mit Alkohol und Äther gewaschen. Durch Umkrystallisieren aus heißem absolutem Alkohol erhält man feine Nadeln, die bei 188° zusammensintern und bei 145° unter Gasentwicklung schmelzen. Diese erwiesen sich als Succinamidhydrazid.

0,2507 g gaben 0,8878 g CO_2 und 0,1528 g H_2O .

0,2122 g gaben 60,4 ccm N bei 19° und 748 mm.

Berechnet für $\text{C}_4\text{H}_9\text{O}_2\text{N}_2$ (181):		Gefunden:
C	86,64	86,75 %
H	6,87	6,77 „
N	82,06	82,19 „

Succinamidhydrazid ist leicht löslich in Wasser, schwer in kaltem, leichter in heißem Alkohol, wenig löslich in Äther oder Benzol. Bei mehrstündigem Kochen mit starker Schwefelsäure zerfällt die Substanz in Bernsteinsäure, Ammoniumsulfat und Hydrazinsulfat.

0,8786 g wurden in wenig Wasser gelöst, konzentrierte Schwefelsäure zugefügt, und die Mischung mehrere Stunden lang am Rückflußkühler erhitzt. Nach dem Erkalten wurde so lange mit Benzaldehyd geschüttelt, als sich noch Benzaldazin bildete. Letzteres wurde abfiltriert und bei 70° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

	Berechnet:	Gefunden:
Benzaldazin	0,6012 g	0,6001 g.

Zur Bestimmung des Ammoniaks wurden 1,9712 g in wenig Wasser gelöst und mit Schwefelsäure mehrere Stunden lang gekocht. Die er-

100 Curtius: Hydrazide und Azide organischer Säuren.

kaltete Flüssigkeit wurde mit Benzaldehyd ausgeschüttelt, das Filtrat vom Benzaldazin durch Ausziehen mit Äther vom überschüssigen Benzaldehyd befreit, durch Kochen mit Natronlauge das Ammoniak in eine Vorlage mit überschüssiger Normal-Salzsäure übergetrieben und der Inhalt der Vorlage mit Normal-Kallauge zurücktitriert. Verbrauch wurden 14,6 ccm Normal-Salzsäure.

	Berechnet:	Gefunden:
NH ₂	0,2558 g	0,2482 g.

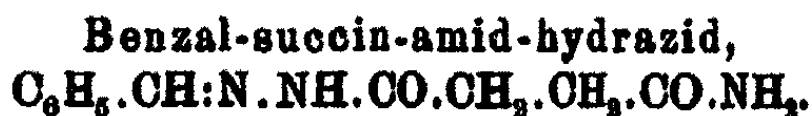
Salzsaures Succinamidhydrazid. Scheidet sich aus der kaltgesättigten, wäßrigen Lösung des Amidhydrazids auf Zusatz von konzentrierter alkoholischer Salzsäure als dicker, weißer Niederschlag aus. Dieser wird abfiltriert und mit Alkohol gewaschen. Das Salz enthält 2 Mol. HCl.

0,1605 g gaben 28,7 ccm N bei 17° und 752 mm.

0,1948 g gaben 0,3714 g AgCl.

	Berechnet für C ₈ H ₈ O ₂ N ₂ , 2HCl (204):	Gefunden:
N	20,58	20,58 %
Cl	84,80	84,55 "

Schmp. 115—116° unter heftigem Aufschäumen. Ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser, noch leichter in heißem, schwer in Alkohol, unlöslich in Äther. Im Exsiccator über Kali verliert die Verbindung schon nach kurzer Zeit Salzsäure, wie durch Bestimmungen des Chlorgehaltes nachgewiesen wurde.



Succinamidhydrazid wird in Wasser gelöst und mit etwas mehr als der berechneten Menge Benzaldehyd geschüttelt. Nach gelindem Erwärmen fällt das Kondensationsprodukt als weißer Niederschlag aus. Nach dem Absaugen und Auswaschen mit Alkohol und Äther wird die Verbindung aus heißem Alkohol umkrystallisiert. Schmp. 194°. Wenig löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in heißem, löslich in heißem Alkohol, unlöslich in Äther und Benzol.

I. 0,2011 g gaben 0,4442 g CO₂ und 0,1080 g H₂O.

0,1450 g gaben 24,9 ccm N bei 18° und 748 mm.

II. 0,1879 g gaben 0,4187 g CO₂ und 0,0980 g H₂O.

	Berechnet für	Gefunden:	
	C ₁₁ H ₁₂ O ₂ N ₂ (219):	I.	II.
C	60,27	60,24	60,05 %
H	5,94	5,86	5,79 "
N	19,18	19,52	— "

Benzoyl-succin-amid-hydrazid,
 $C_6H_5.CO.NH.NH.CO.OH_2.OH_2.CO.NH_2$.

Fällt aus der wäßrigen Lösung von Succinamidhydrazid auf Zusatz der berechneten Menge Benzoylchlorid und einiger Tropfen Natronlauge in weißen Klumpen aus. Das Rohprodukt schmilzt nach dem Abfiltrieren und Abpressen auf Ton bei 162°. Aus absolutem Alkohol krystallisiert die Verbindung in glänzenden Blättchen, die bei 192° unter Zersetzung schmelzen und in Wasser und Alkohol in der Wärme löslich, in Äther und Benzol dagegen unlöslich sind.

0,1276 g gaben 0,2626 g CO_2 und 0,0615 g H_2O .

0,1194 g gaben 19 ccm N bei 17° und 749 mm.

Berechnet für $C_{11}H_{13}O_5N_3$ (285):		Gefunden:
C	56,17	56,18 %
H	5,58	5,86 "
N	17,87	18,19 "

Äthyl-schwefelsaures Diammonium,
 $C_2H_5O.SO_2.ON_2H_5$.

50 g Alkohol wurden mit 82,6 g konzentrierter Schwefelsäure gemischt und die heiße Flüssigkeit noch $\frac{1}{4}$ Stunde lang auf dem Wasserbade erhitzt. Nach dem Erkalten wurden Eisstücke eingetragen, mit Wasser verdünnt und mit Baryumcarbonat gesättigt. Die unlöslichen Baryumsalze wurden durch ein doppeltes Filter abfiltriert und das Filtrat so lange mit Diammoniumsemisulfatlösung versetzt, bis kein Baryumsulfat mehr ausfiel. Nach langsamem Eindampfen des alkalischen Filtrates auf dem Wasserbade blieb ein dicker Sirup zurück, der stark alkalisch reagierte. Dieser war nach 8 Tagen erstarrt und die Schale von langen, farblosen, stark hygroskopischen Nadeln von äthylschwefelsaurem Diammonium durchsetzt. Das Salz schmolz bei 51°. Die wäßrige Lösung gab mit Benzaldehyd sofort Benzaldazin.

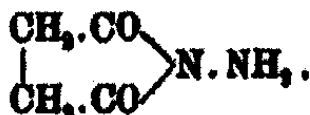
0,5006 g gaben 0,6894 g Benzaldazin; berechnet 0,6591 g.

0,5085 g gaben 0,6445 g Benzaldazin; berechnet 0,6628 g.

II. N-Aminosuccinimid.

[Nach Versuchen von Karl Hochschwender und Hermann Thiemann.¹⁾]

N-Amino-succin-imid,



60 g Bernsteinsäurediäthylester werden mit 90 ccm absolutem Alkohol und 9 g Hydrazinhydrat im Rohr 4 Stunden lang auf 120—180° erhitzt. Die ausgeschiedene blättrige, weiße Masse (8—9 g) wird abgesaugt; diese erwies sich als Succindihydrazid vom Schmp. 167°. Das Filtrat wird im Vakuum bei 40° abdestilliert, und der Rückstand, der sich gegen Ende rosarot färbt, mit Äther versetzt. Dabei fällt N-Aminosuccinimid als schwerflüssige, an den Glaswänden haftende Masse aus. Man gießt die überstehende Flüssigkeit ab, nimmt das Produkt mit Chloroform auf und fügt in einem Kölbchen die doppelte Menge Ligroin hinzu. Dabei entsteht wiederum eine zähe Fällung, die aber nach dem Abgießen des Chloroform-Ligroin-Gemisches und mehrtägigen Aufbewahren im Vakuum fest wird. Die erstarrte Substanz ist äußerst hygroskopisch und zerfließt rasch an der Luft. Sie wurde darum nicht als solche, sondern in Form ihrer beständigen, gut krystallisierenden Benzalverbindung analysiert.

N-Aminosuccinimid ist leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aceton und Chloroform. Auch nach längerem Kochen der wäßrigen Lösung entsteht auf Zusatz von Benzaldehyd nur die später beschriebene Benzalverbindung vom Schmp. 172—173°. Löst man dagegen N-Aminosuccinimid in starker Natronlauge (1:4), so erhält man beim nachherigen Ansäuern einen amorphen, in Wasser fast unlöslichen Niederschlag, der bei 255° schmilzt und beim Kochen mit Schwefelsäure Hydrazinsalz abspaltet. Eine wahrscheinlich damit identische Verbindung wird auch beim Erhitzen der Substanz erhalten; die Schmelze entwickelt bei 125° schwach Gas und wird bei 160—170° fest, das Produkt ist in Wasser unlöslich, schmilzt bei 258° und

¹⁾ Hermann Thiemann, „Über die Hydrazide der s-Äthantetracarbonsäure“. Inaug.-Diss. Heidelberg 1911. Druck von Rössler & Herbert.

spaltet mit Säuren gleichfalls Hydrazinsalz ab. Vielleicht stellt dieser hochschmelzende Körper ein symmetrisches, sekundäres Hydrazid der Bernsteinsäure dar (vgl. S. 80). Von Quecksilberoxyd wird N-Aminosuccinimid in alkoholischer Lösung auch bei mehrstündigem Kochen so gut wie gar nicht angegriffen; gibt man dagegen auf einem Uhrglase zu der Substanz selbst Quecksilberoxyd hinzu, so tritt nach einiger Zeit Gasentwicklung und Rotfärbung ein.

Salzsaures Salz. Scheidet sich aus der alkoholischen Lösung von N-Aminosuccinimid auf Zusatz der doppelten Menge ätherischer Salzsäure als krystallinischer Niederschlag ab. Das Salz zersetzt sich bei 150° unter Aufblähen und färbt sich gegen 250° gelb, gibt aber bei 280° noch keine klare Schmelze. Mit Benzaldehyd entsteht die gleiche Benzalverbindung vom Schmp. 172°, wie aus der ursprünglichen Substanz.

Umwandlung in Succinimid. 4 g obigen salzsauren Salzes werden in Wasser gelöst und unter Kühlung mit Eis eine wäßrige Lösung von 2 g Natriumnitrit allmählich hinzugefügt. Dabei tritt sofort starke Gasentwicklung ein. Die klare Flüssigkeit wird im Vakuum eingedunstet und der Rückstand mit warmem Alkohol ausgezogen, wobei das gebildete Chlornatrium ungelöst bleibt. Aus dem alkoholischen Filtrat scheidet sich beim Einengen Succinimid teils als weißes Pulver, teils in Form breiter Nadeln aus. Das Rohprodukt schmolz bei 120—121°; seine Menge betrug 1,2 g. Durch Umkrystallisieren aus Aceton oder Alkohol stieg der Schmelzpunkt auf 123°. Nach den Angaben der Literatur schmilzt reines Succinimid bei 125—126°. Mit Natronlauge entwickelte die Substanz Ammoniak.

Umwandlung in Succindihydrazid. Dickflüssiges N-Aminosuccinimid wird mit überschüssigem Hydrazinhydrat unter Eiskühlung angerieben. Dabei erstarrt plötzlich die ganze Masse unter spontaner Erwärmung. Nach der Entfernung des überschüssigen Hydrazins im Vakuum über Schwefelsäure schmolz das Produkt bei 165—166° und nach dem Umkrystallisieren aus heißem Alkohol bei 167°, dem Schmelzpunkt des reinen Succindihydrazids. Auch das zur weiteren Charakterisierung daraus mit Benzaldehyd dargestellte Dibenzalsuccindihydrazid zeigte den erwarteten Schmp. 224° (vgl. S. 98).

Benzal-N-amino-succinimid,



Scheidet sich aus der wäßrigen Lösung des N-Aminosuccinimids beim Schütteln mit Benzaldehyd als weißer Niederschlag aus und bildet, aus absolutem Alkohol umkrystallisiert, lange, spießige Nadeln vom Schmp. 172—173°. Die Substanz ist auch in heißem Äther löslich.

I. 0,1526 g gaben 0,8644 g CO₂ und 0,0785 g H₂O.
0,1700 g gaben 20,8 ccm N bei 17° und 756 mm.

II. 0,1598 g gaben 19,6 ccm N bei 14° und 742 mm.

Berechnet für		Gefunden:	
C ₁₁ H ₁₀ O ₂ N ₂ (202):		I.	II.
C	65,85	65,18	— %
H	4,95	5,89	— "
N	19,86	14,06	14,01 "

Diacetyl-N-amino-succinimid,



1,3 g N-Aminosuccinimid werden mit 4 ccm Essigsäureanhydrid 3 Stunden lang gelinde unter Rückfluß erhitzt. Nach viermaligem Abdampfen mit absolutem Alkohol wird der braune, schmierige Rückstand mit warmem Äther aufgenommen. Die ätherische Lösung gibt beim Verdunsten abermals eine sirupöse Masse, die aber nach längerem Verreiben eine krystallinische Abscheidung zeigt. Das Ganze wird auf Ton abgepreßt und das nunmehr rein weiße Produkt vom Schmp. 62 bis 63° aus Ligroin umkrystallisiert. Man erhält so feine Nadelchen, die bei 69—70° schmelzen.

0,1592 g gaben 20,8 ccm N bei 20° und 750 mm.

Berechnet für C ₉ H ₁₀ O ₄ N ₂ (200):		Gefunden:
N	14,00	14,32 %

Glutarsäurediäthylester und Hydrazinhydrat.

17 g Glutarsäurediäthylester wurden mit 80 ccm absolutem Alkohol und 2,5 g Hydrazinhydrat im Rohr 5 Stunden lang auf 125° erhitzt. Der abgeschiedene feste, weiße Körper wurde abgesaugt und mit Alkohol gewaschen. Seine Menge betrug 2,8 g. Das Produkt schmolz bei 170° und erwies sich hier-

durch und durch seine sonstigen Eigenschaften als Glutarsäuredihydrazid, das rein bei 176° schmilzt.¹⁾ Das Filtrat wurde im Vakuum abdestilliert; eine dabei auftretende klebrige Abscheidung enthielt gleichfalls nur Dihydrazid. Die Mutterlange gab auf Zusatz von Äther nur eine minimale flockige Fällung.

N-Aminosuccinimid aus Succindihydrazid.

Succindihydrazid gibt beim Erwärmen mit Wasser sehr rasch eine alkalisch reagierende Lösung, welche abgespaltenes Hydrazin enthält. Schüttelt man nach längerem Kochen die Flüssigkeit mit Benzaldehyd aus, so erhält man neben der Benzalverbindung des unveränderten Succindihydrazids und Benzaldazin Benzal-N-aminosuccinimid und Benzalsuccinhydrazidsäure. Zur Trennung behandelt man das Gemenge der vier Benzalverbindungen zunächst mit Sodalösung, welche nur die vorhandene Benzalsuccinhydrazidsäure löst, und scheidet diese aus der alkalischen Lösung durch Ansäuern ab; Schmp. 164° (vgl. S. 88). Aus dem Rückstand wird mit kaltem Äther vorwiegend gelbes Benzaldazin vom Schmp. 98° ausgezogen. Kocht man alsdann mit Äther auf, so geht alles Benzal-N-aminosuccinimid in Lösung und wird nach dem Umkrystallisieren in langen Nadeln erhalten vom Schmp. 172—173°. Zurück bleibt Dibenzalsuccindihydrazid, das bei 224° schmilzt.

Brom und Succindihydrazid.

Succindihydrazid wurde in wenig Wasser gelöst und kalt mit so viel Bromwasser versetzt, daß die Lösung farblos blieb, also kein Brom im Überschuß vorhanden war. Es trat lebhaft Stickstoffentwicklung ein. Da kein schwer löslicher Körper ausfiel, wurde die Lösung im Vakuum eingedunstet. Es blieb ein weißes Produkt zurück, das beim Wiederaufnehmen in Wasser zum größten Teil in Lösung ging. Der geringe Rückstand bestand wohl aus sekundärem Succinhydrazid (vgl. S. 82); derselbe war in keinem der gebräuchlichen Mittel löslich, dagegen leicht in einer Spur verdünnter Natronlauge. Der in Wasser lösliche Körper gab mit Benzaldehyd einen Niederschlag, aus dem durch Äther gelbes Benzaldazin isoliert werden konnte. Die rückständige weiße Benzalverbindung schmolz bei

¹⁾ Curtius u. Clemm, dies. Journ. [2] 62, 195 (1900).

106 Curtius: Hydrazide und Azide organischer Säuren.

217° und war also Dibenzalsuccindihydrazid, das rein bei 224° schmilzt.

Bei einem zweiten Versuche wurde so viel Bromwasser zugesetzt, bis die gelbe Farbe bestehen blieb. Aus dieser Lösung wurde mit Benzaldehyd nur Benzaldazin erhalten.

Jod und Succindihydrazid.

I. Versuch. 1 g Hydrazid wurde auf dem Wasserbade so lange mit alkoholischer Jodlösung unter Zusatz von wenig Wasser versetzt, bis die Jodfarbe eben bestehen blieb. Bis auf einen geringen Teil, der auch nachher nur durch verdünnte Natronlauge in Lösung gebracht werden konnte, war alles gelöst. Nach starkem Verdünnen mit Wasser fiel aus der wäßrig-alkoholischen Lösung mit Benzaldehyd ein gelblicher Niederschlag aus, aus dem mittels Äther geringe Mengen Benzaldazin ausgezogen werden konnten. Die rückständige Benzalverbindung zeigte den Schmp. 215° und erwies sich als Dibenzalsuccindihydrazid.

II. Versuch. Succindihydrazid (1 Mol.) wurde mit Jod (2 Mol.) wie oben behandelt. Nach vierstündigem Erhitzen am Rückflußkühler wurde von einem geringen, flockigen Niederschlag abgesaugt. Beim Eindunsten der braunen Lösung schied sich eine reichliche Menge eines in weißen, langen Nadeln krystallisierenden Körpers aus. Dieser war in Wasser spielend löslich mit saurer Reaktion. Beim Erhitzen verpuffte er unter Entwicklung von Joddämpfen und ohne Kohle zu hinterlassen. Er schmolz nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol scharf bei 127° und erwies sich als Diammoniummonoiodid.¹⁾

III. Versuch. 3 g Hydrazid wurden mit absolut alkoholischer Jodlösung so lange erwärmt, bis kein Stickstoff mehr entwich. Eine sichtbare Lösung trat nicht ein. Nach dem Erkalten wurde abfiltriert und mit Alkohol gewaschen. Da der Rückstand noch hellgelb aussah, wurde er mit absolutem Alkohol ausgekocht. Das farblose alkoholische Filtrat hinterließ nach dem Eindunsten keinen Rückstand.

Erhalten: 1,2 g vom Schmp. 227—228°. Durch Kochen mit Wasser ging die Substanz zum größten Teil in Lösung.

¹⁾ Curtius u. Schulz, dies. Journ. [2] 42, 538 (1890).

Der unlösliche, geringe Rückstand hatte die Eigenschaften des sekundären Succinhydrazids.

Beim Eindunsten der wäßrigen Lösung blieb ein weißer Körper vom Schmp. 288—284° zurück, der beim vorsichtigen Erhitzen im Reagenrohr unter Bräunung lebhaft Stickstoff entwickelte. Das ursprüngliche Succindihydrazid dagegen schmilzt ohne Gasentwicklung und erstarrt beim Erkalten wieder krystallinisch. Die wäßrige Lösung reagierte sauer und gab mit Benzaldehyd ein weißes Produkt.

Aus der rohen Benzalverbindung konnten durch Äther Spuren von Benzaldazin ausgezogen werden. Beim Kochen der Benzalverbindung mit absolutem Alkohol ging ein geringer Teil in Lösung, der den Schmp. 217—218° besaß und also aus Dibenzalsuccindihydrazid bestand. Die Hauptmenge der Benzalverbindung wurde durch weiteres wiederholtes Kochen mit Alkohol nicht gelöst. Sie sinterte bei 228°, war bei 280° geschmolzen und gab bei der Analyse nachstehende Zahlen:

0,1684 g gaben 29,8 ccm N bei 15° u. 769 mm, entsprechend 20,51% N.

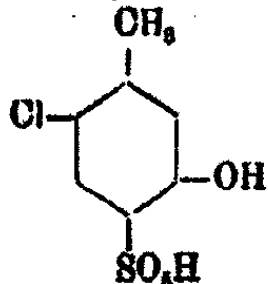
Untersuchungen aus dem organ.-chem. Laboratorium der Technischen Hochschule zu Dresden.

CXI. Beiträge zur Kenntnis des Parachlor- und Parabrommetakresols. II;

von

R. Frh. von Walther und K. Demmelmeyer.¹⁾

p-Cl-m-Kresolsulfonsäure
(6-Cl-8-Oxy-1-Methylbenzol-4-Sulfonsäure,



p-Cl-m-Kresol wurde schon früher sulfoniert, doch geschah die Sulfonierung nicht zur näheren Identifizierung der Sulfon-

¹⁾ Vgl. hierzu Karl Demmelmeyer, Dissertation 1914.

säure und ihrer Salze, sondern vielmehr zur Ausarbeitung einer Trennungsmethode von p-Ol-m-Kresol und seinen Isomeren. A. Liebrecht¹⁾ chloriert das Rohkresol, sulfoniert hierauf und stellt die Salze der Sulfonsäure her; er fand hierbei, daß die Salze der Sulfonsäure von p-Ol-m-Kresol schwer löslich sind und somit leicht von den Isomeren getrennt werden können. Die Sulfonierung von p-Ol-m-Kresol erfolgt ziemlich leicht. Eine abgewogene Menge konzentrierte Schwefelsäure (spez. Gewicht 1,84) wurde über den Schmelzpunkt von p-Ol-m-Kresol (66°) auf 70° erwärmt und hierzu unter Umrühren allmählich die gleiche Gewichtsmenge p-Ol-m-Kresol gegeben. Nachdem gegen $\frac{2}{3}$ der Menge p-Ol-m-Kresol eingetragen war, erfolgte bei weiterer Zugabe von p-Ol-m-Kresol eine Erstarrung des Reaktionsgemisches unter Auskristallisation der gebildeten Sulfonsäure. Dieser Umstand erschwerte allerdings das weitere Eintragen von p-Ol-m-Kresol, doch kann ihm dadurch abgeholfen werden, daß man stärker erhitzt, bis wieder Lösung eintritt, da eine Bildung von Disulfonsäure bei stärkerem Erhitzen nicht zu befürchten ist. Mit dem Beginn der Ausscheidung der Sulfonsäure begann die Temperatur auf 110° zu steigen. Nach Beendigung der Reaktion und nach dem Erkalten bildete das Reaktionsgemisch eine ziemlich feste Krystallmasse. Zur Abscheidung der Sulfonsäure wurde der Ansatz mit so viel Wasser verdünnt, bis vollständige Lösung eintrat. Beim Abkühlen schied sich die Sulfonsäure in weißen, blättrigen Krystallen ab. Eine zu reichliche Zugabe von Wasser beim Lösen des Ansatzes ist zu vermeiden, da sonst die Sulfonsäure in Lösung bleibt.

Zur weiteren Reinigung wurde die abgenutzte Sulfonsäure zuerst aus heißer, konzentrierter Salzsäure umkristallisiert, hierbei scheidet sie sich ebenfalls in weißen, blättrigen Krystallen ab. Die über gehärtetem Filter abgenutzte Sulfonsäure wurde auf einem Tonteller im Exsiccator über festem Kaliumhydroxyd bis zur vollkommenen Verflüchtigung der Salzsäure getrocknet. Die so gereinigte Säure enthielt noch immer Spuren von p-Ol-m-Kresol; um diese zu entfernen, wurde sie längere Zeit am Rückflußkühler mit Petroläther extrahiert und

¹⁾ D.R.P. Nr. 233 118.

zum Schluß heiß filtriert. Hierauf in gleichen Teilen Äther und Benzol gelöst, scheidet sich reine Sulfonsäure, beim Versetzen mit Ligroin bis zur beginnenden Krystallisation, in weißen Blättchen ab. Fp. 93°.

Die p-Cl-m-Kresolsulfonsäure krystallisiert mit 2 Molekülen Krystallwasser.

0,1681 g gaben 0,1944 g CO₂ und 0,0709 g H₂O.

0,2857 g gaben 0,1574 g AgCl = 0,0889 g Cl.

0,2988 g gaben 0,2710 g BaSO₄ = 0,0929 g SO₃.

Berechnet für C ₇ H ₇ O ₂ SO ₃ Cl + 2 H ₂ O:		Gefunden:
C	82,49	82,50 %
H	4,25	4,82 „
Cl	18,71	18,61 „
SO ₃	80,97	81,09 „

Die p-Cl-m-Kresolsulfonsäure ist leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform, Essigsäure und Essigäther, schwer löslich in Ligroin, sehr schwer löslich in Petroläther. Auffallend ist die leichte Löslichkeit der p-Cl-m-Kresolsulfonsäure in Äther, während Phenolsulfonsäuren diese Eigenschaft nicht aufweisen. Bei Kresolsulfonsäuren wurde die leichte Ätherlöslichkeit schon früher festgestellt; so fanden A. Claus und Krauss¹⁾, daß m-Kresolsulfonsäure ebenfalls leicht löslich in Äther ist.

Die Krystallwasserbestimmung durch längeres Erhitzen der p-Cl-m-Kresolsulfonsäure im Trockenschrank ließ sich nicht durchführen, da sie bei höherer Temperatur auffallend wenig beständig ist. Trotzdem der Schmelzpunkt der Sulfonsäure bei 93° liegt, schmilzt sie bei längerem Erhitzen auf 75° allmählich im Krystallwasser zusammen unter gleichzeitiger langsamer Zersetzung. Eine Menge von 0,7948 g Sulfonsäure zeigte nach 5stündigem Erhitzen auf 70° eine Gewichtsabnahme von 0,0948 g = 11,92%; nach weiteren 8 Stunden bei einer Temperatursteigerung auf 75° betrug die Abnahme 0,4046 g = 50,90%. Der deutlich wahrnehmbare Geruch des p-Cl-m-Kresols bewies die Zersetzung der p-Cl-m-Kresolsulfonsäure. Als Rückstand hinterließ eine dunkelbraun gefärbte Flüssigkeit, die mit Wasser aufgenommen beim Versetzen mit Baryumchlorid eine starke Fällung von Baryumsulfat ergab, wodurch

¹⁾ Ber. 20, 8090.

die Abspaltung der Sulfongruppe unter Bildung von Schwefelsäure bewiesen ist. Eine ähnliche Zersetzlichkeit beim Erhitzen erwähnen schon A. Claus und Krauss bei ihren Arbeiten über m-Kresolsulfonsäure. Einen weiteren Beweis der leichten Zersetzlichkeit der Sulfonsäure lieferte das 4stündige Erhitzen der Sulfonsäure für sich im Einschlußrohr auf 100°. Nach Beendigung der Erwärmung wurden deutlich zwei Flüssigkeitsschichten im Rohr wahrgenommen. Die weitere Untersuchung beider Schichten ergab sowohl die Anwesenheit von freier Schwefelsäure als auch von p-Cl-m-Kresol. Die beiden Versuche ließen allerdings den Verdacht aufkommen, daß statt der p-Cl-m-Kresolsulfonsäure nur p-Cl-m-Kresylschwefelsäure $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_3\text{ClOSO}_3\text{OH}$ vorliegen könnte. Tatsächlich spaltet sich auch die Sulfonsäure bei 4stündigem Erhitzen im Einschlußrohr auf 150°, sowohl beim Einschluß mit 10prozent. Salzsäure als auch beim Einschluß mit Wasser. In beiden Fällen scheidet sich beim Erkalten ein fester Rückstand ab, der bei 65° schmilzt (p-Cl-m-Kresol 66°); desgleichen konnte in beiden Filtraten mit Baryumchlorid Schwefelsäure nachgewiesen werden. So sehr auch diese Versuche für das Vorliegen einer Estersäure sprechen, bestätigen weitere Versuche doch das Vorhandensein einer Sulfonsäure. Estersäuren werden durch Kochen mit verdünnter Natronlauge leicht in ihre Komponenten gespalten, bei vorliegender p-Cl-m-Kresolsulfonsäure trat diese Spaltung nach längerem Kochen nicht ein. Die gleiche Spaltung erleiden Estersäuren beim Kochen mit verdünnten Mineralsäuren. Daß die vorliegende Sulfonsäure diese Spaltung nicht zeigt, ergibt sich schon aus dem beschriebenen Reinigungsprozeß, nach dem die Sulfonsäure aus konzentrierter heißer Salzsäure umkrystallisiert wurde. Des weiteren wurden 0,5 g Sulfonsäure mehrere Stunden lang am Rückflußkühler mit 10prozent. Salzsäure gekocht; da die Lösung mit Baryumchlorid keine Baryumsulfatfällung ergab, konnte keine Spaltung stattgefunden haben. Aus diesem Verhalten geht hervor, daß die Säure tatsächlich eine Sulfonsäure ist.

Es ist anzunehmen, daß die 6-Chlor-3-oxy-1-methylbenzol-4-Sulfonsäure vorliegt. Ein Versuch zur Aufklärung der Stellung der Sulfongruppe durch Ersatz von Cl gegen Wasserstoff und Bildung der 1-Methyl-3-oxy-4-sulfonsäure durch Reduktion

der Sulfonsäure in alkoholischer Lösung mit Natrium war vorgenommen worden; doch gelang die Reduktion nicht, trotzdem die Einwirkung sehr energisch und langandauernd durchgeführt wurde.¹⁾

Während es bei Phenolsulfonsäure möglich ist, Säurechloride herzustellen, gelang es nicht, aus p-Ol-m-Kresolsulfonsäure nach den üblichen Methoden das Säurechlorid zu gewinnen. Das p-Ol-m-kresolsulfonsaure Natrium mit Phosphorpentachlorid 5 Stunden lang im Einschlußrohr auf 150° erhitzt, ließ die Bildung des Säurechlorids nicht feststellen.

Mit gleichem Mißerfolg wurde die Esterifizierung der Sulfonsäure versucht. Einschlüsse des Natriumsalzes der Sulfonsäure sowohl mit Jodmethyl als auch mit Jodäthyl ergaben bei mehrtündigem Erhitzen auf 180° keine Esterbildung, gleichfalls negativ verliefen Versuche mit Dimethylsulfat.

Da die Bildung der Monosulfonsäure sehr glatt vor sich ging, wurde versucht, durch Anwendung höherer Temperatur und größerer Schwefelsäuremengen noch eine weitere Sulfongruppe in den Kern einzuführen. p-Ol-m-Kresol wurde mit der fünffachen Menge konzentrierter Schwefelsäure mehrere Stunden lang im Ölbad auf 165°—170° erhitzt, doch resultierte bei diesem Versuche an Stelle der erhofften Disulfonsäure wieder Monosulfonsäure. Monosulfonsäure liefert bei höherem Erhitzen mit überschüssiger Schwefelsäure auch kein Disulfonsäureprodukt. Bei einem Versuch wurde mit Chlorsulfonsäure die Sulfonierung vorgenommen, als Reaktionsprodukt resultierte auch hierbei nur Monosulfonsäure.

Wird Sulfonsäure in wenig Wasser gelöst und mit Soda-lösung versetzt, so scheidet sich das Natriumsalz als weiße Fällung ab. Durch Umkrystallisieren aus heißem Wasser wird es in weißen, blättrigen Krystallen gewonnen.

¹⁾ Von A. Stephanow, Chem. Centr. 1905, I, S. 1278, ist die Methode der Bestimmung von Halogenen durch Reduktion der Halogenverbindungen mit Na eingeführt worden. Die Methode leidet unter dem Umstand, daß sich nicht alle Halogenverbindungen gleichmäßig verhalten. Manche lassen sich relativ leicht reduzieren, andere sehr schwer, andere wieder überhaupt nicht. So verhält sich auch obige Sulfonsäure. Neben anderen Substanzen sind auch die Chlortoluidine nicht reduzierbar (Wroblesky, Ann. Chem. 168, 208).

112 von Walther u. Demmelmeier: Parachlor- etc. II.

0,1692 g gaben 0,1817 g $\text{BaSO}_4 = 0,0628 \text{ g SO}_3$.

Berechnet für $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_4\text{ClSNa}$:	Gefunden:
SO_3 82,74	82,98 %.

Das Natriumsalz ist in kaltem Wasser schwer löslich, 100 ccm Wasser lösen bei 14° 1,82 g; in der Wärme löst es sich leicht. In absolutem Alkohol ist es schwer, in verdünntem Alkohol leichter löslich. Die Sulfonsäure aus dem Natriumsalz wieder abzuscheiden, gelang nicht, selbst verdünnte Schwefelsäure führte keine Zerlegung herbei; dieses Verhalten dürfte sehr vereinzelt dastehen.

Sulfonsäure mit überschüssiger konzentrierter Natronlauge erhitzt, gibt Bildung der Dinatriumverbindung; sie krystallisiert beim Abkühlen in kleinen weißen Nadeln aus.

Das Kaliumsalz wurde analog dem Natriumsalz hergestellt und durch Umkrystallisieren aus heißem Wasser gereinigt. Das Salz scheidet sich hierbei in weißen Blättchen ab, es krystallisiert mit 4 Mol. Wasser.

Zur Analyse wurde das getrocknete wasserfreie Salz verwendet.

0,1050 g gaben 0,0842 g $\text{K}_2\text{SO}_4 = 0,0158 \text{ g K}$.

Berechnet für $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_4\text{ClSK}$:	Gefunden:
K 15,02	14,88 %.

Das Kaliumsalz ist schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem. In absolutem Alkohol ist es sehr schwer, in verdünnterem Alkohol leichter löslich.

Das neutrale Baryumsalz bildet sich beim Versetzen einer wäßrigen Sulfonsäurelösung mit Baryumchlorid. Gereinigt wird es durch Umkrystallisieren aus heißem Wasser, es scheidet sich hierbei in weißen Blättchen ab.

0,1025 g gaben 0,0412 g $\text{BaSO}_4 = 0,0242 \text{ g Ba}$.

Berechnet für $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_8\text{Cl}_2\text{S}_2\text{Ba}$:	Gefunden:
Ba 23,67	23,65 %.

Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure findet Zerlegung unter Bildung von Baryumsulfat statt.

Das Baryumsalz ist sehr schwer löslich in kaltem Wasser, leichter löslich in heißem. In absolutem Alkohol ebenfalls sehr schwer löslich, löst es sich leichter in verdünntem heißen Alkohol. Der Versuch, das basische Baryumsalz durch Kochen von Sulfonsäure mit Baryhydratlösung zu bekommen, gelingt nicht; es scheidet sich hierbei ebenfalls das neutrale Salz ab.

Das Calciumsalz wurde direkt aus wäßriger Sulfonsäure und Calciumchlorid hergestellt; durch Umkrystallisieren aus heißem Wasser wird es in mikroskopisch kleinen, zu Büscheln vereinigten Nadeln gewonnen. Das Calciumsalz krystallisiert mit 2 Mol. Wasser.

0,1028 g gaben 0,0274 g $\text{CaSO}_4 = 0,00807$ g Ca.

Berechnet für $\text{C}_7\text{H}_9\text{O}_6\text{S}_2\text{Cl}_2\text{Ca} + 2\text{H}_2\text{O}$:	Gefunden:	
Ca	7,72	7,88 %.

In heißem Wasser und heißem 96prozent. Alkohol ist es löslich, schwer dagegen in der Kälte.

Das Silbersalz wurde durch doppelte Umsetzung aus dem Natriumsalz der Sulfonsäure und salpetersaurem Silber gewonnen. Durch Umkrystallisieren aus heißem Wasser erhält man es in weißen Prismen, die sich am Lichte schwach rosa färben.

0,1158 g gaben 0,0502 g $\text{AgCl} = 0,03778$ g Ag.

Berechnet für $\text{C}_7\text{H}_9\text{O}_6\text{S}_2\text{ClAg}$:	Gefunden:	
Ag	32,76	32,63 %.

In kaltem Wasser und 96prozent. Alkohol ist das Salz sehr schwer löslich, leichter löslich beim Erwärmen. In absolutem Alkohol auch beim Erwärmen schwer löslich.

Das Ammoniumsalz entsteht beim Versetzen der Sulfonsäurelösung mit Ammoniak; aus heißem Wasser scheidet es sich in weißen, länglichen Prismen ab. Es löst sich in heißem Wasser und heißem 96prozent. Alkohol leicht, schwer dagegen in beiden kalten Lösungsmitteln.

Das Anilinsalz scheidet sich als weißes Salz ab beim Versetzen einer Sulfonsäurelösung mit essigsaurem Anilin. Aus heißem Wasser krystallisiert es in weißen Prismen. Es ist leicht löslich in heißem Wasser und heißem 96prozent. Alkohol; in der Kälte wird es nur schwer von beiden Lösungsmitteln aufgenommen.

Die Nitrierung der Sulfonsäure ergibt unter Abspaltung der Sulfonsäuregruppe das Dinitro-p-Cl-Metakresol vom Fp. 68°.

Di-p-Cl-m-kresylcarbonat.

[Di(6-Cl-1-Methyl-3-phenylester) der Kohlensäure.]

Beim Einleiten von Phosgen in eine alkalische Lösung von p-Cl-m-Kresol findet Bildung von Di-p-Cl-m-kresylcarbonat statt, das sich als weißer Niederschlag absetzt.

Zur endgültigen Reinigung wurde das Carbonat nach dem Trocknen aus heißem Ligroin umkrystallisiert, man erhält es hierbei in langen, weißen, seidenglänzenden Fäden. *Sp.* 141°.

0,1504 g gaben 0,3206 g CO₂ und 0,0568 g H₂O.

Berechnet für C ₁₂ H ₁₁ O ₂ Cl:		Gefunden:
C	57,89	58,18 %
H	3,85	4,16 „

Das Di-p-Cl-m-kresylcarbonat ist leicht löslich in Benzol, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, schwerer löslich in Äther und Petroläther. In Ligroin und 96prozent. Alkohol in der Wärme löslich, scheidet es sich beim Abkühlen wieder ab.

p-Cl-m-Kresotinsäure.

[6-Cl-3-Oxy-1-Methylbenzol-4-carbonsäure.]

Unter den Salicylsäuresynthesen ist auch eine Methode¹⁾ bekannt, die Salicylsäure aus Diphenylcarbonat durch Destillieren mit trockenem Natriumäthylat im Wasserstoffstrom gewinnen läßt. Diese Methode läßt sich auch auf Di-p-Cl-m-kresylcarbonat übertragen und führt dann zur Gewinnung von p-Cl-m-Kresotinsäure. Di-p-Cl-m-kresylcarbonat wurde mit trockenem, staubförmigem Natriumäthylat in einem Rundkolben im Wasserstoffstrom auf 215° erhitzt. Um möglichst gleichmäßige Temperatur zu bekommen, wurde das Erhitzen in einem Ölbad vorgenommen. Schon nach kurzem Erhitzen beginnt der Kolbeninhalt zusammenzuschmelzen und alsbald beginnt auch ein Gemisch von p-Cl-m-Kresyläthyläther mit p-Cl-m-Kresotinsäureäthylester, der sich in geringer Menge in Nebenreaktion bildet, überzudestillieren. Mit dem Erhitzen wurde so lange fortgefahren, bis kein Überdestillieren mehr wahrnehmbar war. Im Kolben hinterblieb eine weiße Masse, die in Wasser gelöst wurde. Nach dem Abfiltrieren der Verunreinigungen wurde die wäßrige Lösung mit Salzsäure angesäuert, wobei sich die p-Cl-m-Kresotinsäure als weiße Fällung abschied. Aus heißem Wasser krystallisiert die p-Cl-m-Kresotinsäure in weißen Nadelchen. Zur vollkommenen Reinigung nochmals aus Chloroform umkrystallisiert, wurde sie in weißen Blättchen erhalten. *Sp.* 206°.

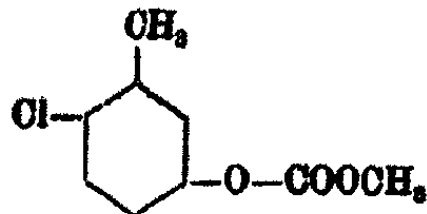
¹⁾ Dies. Journ. [2] 27, 41, 42; 31, 477; 36, 316.

0,1188 g gaben 0,2155 g CO₂ und 0,0888 g H₂O.

Berechnet für C ₆ H ₄ O ₂ Cl:		Gefunden:
C	51,49	51,64 %
H	8,75	8,78 „

Die Ausbeute an p-Cl-m-Kresotinsäure nach diesem Verfahren ist gering.

p-Cl-m-Kresolkohlensäuremethylester,



In einem Kolben wurde p-Cl-m-Kresol in einer berechneten Menge Natronlauge gelöst und längere Zeit mit der molekularen Menge chlorkohlensaurem Methyl durchgeschüttelt; hierbei findet Bildung des p-Cl-m-Kresolkohlensäuremethylesters statt.

Der gebildete Ester wurde durch Ausschütteln mit Äther aus dem Reaktionsgemisch entfernt. Nach dem Abdunsten des Äthers hinterblieb der p-Cl-m-Kresolkohlensäuremethylester, der noch Spuren von p-Cl-m-Kresol enthielt; durch kurzes Ausschütteln mit 5prozent. Natronlauge wurde er hiervon gereinigt. Nach abermaligem Ausschütteln mit Äther wurde die Ätherlösung mit Chlorcalcium getrocknet, der Äther abdestilliert und der zurückbleibende Ester im Vakuum destilliert. Bei 135° und 6 mm Druck destilliert der p-Cl-m-Kresolkohlensäuremethylester als farblose, schwach aromatisch riechende Flüssigkeit über.

0,0958 g gaben 0,1884 g CO₂ und 0,0386 g H₂O.

Berechnet für C ₈ H ₈ O ₂ Cl:		Gefunden:
C	58,88	59,68 %
H	4,49	4,47 „

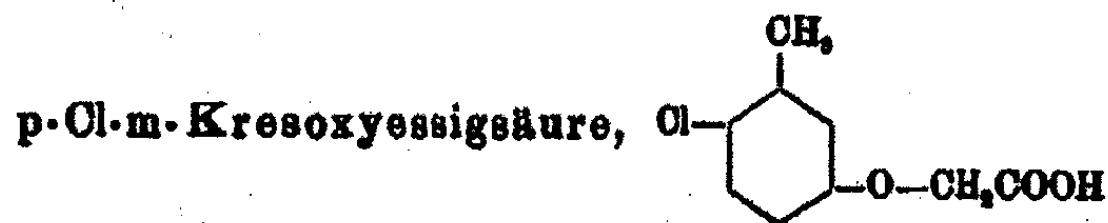
p-Cl-m-Kresolkohlensäureäthylester.

Der Äthylester wurde analog dem Methylester hergestellt. Der Ester wurde im Vakuum destilliert bei 148° und 8¹/₂ mm und als farblose, schwach aromatisch riechende Flüssigkeit gewonnen.

116 von Walther u. Demmelmeyer: Parachlor- etc. II.

0,0987 g gaben 0,1917 g CO₂ und 0,0467 g H₂O.

Berechnet für C ₁₀ H ₁₁ O ₂ Cl:		Gefunden:
O	55,96	55,79 %
H	5,12	5,58 „



Die Gewinnung von p-Cl-m-Kresoxyessigsäure erfolgte nach der allgemeinen Darstellungsmethode der Phenolglykolsäuren¹⁾ aus Monochloressigsäure und p-Cl-m-Kresol in alkalischer Lösung.

Molekulare Mengen p-Cl-m-Kresol und Monochloressigsäure wurden auf dem Wasserbade zum Schmelzen gebracht. In die geschmolzene Mischung wurde allmählich unter Umrühren heiße Natronlauge (spez. Gew. 1,8) in vierfacher Menge des angewandten Kresols fließen gelassen. Eine heftig einsetzende Reaktion bringt beim Zufießen der Natronlauge das Gemisch allmählich zum Sieden. Außer der starken Temperatursteigerung konnte auch noch ein auffallender Farbenwechsel wahrgenommen werden. Die zu Beginn der Reaktion fast farblose Mischung nimmt beim Zufießen der Lauge eine Farbenänderung bis in Rotbraun an, die jedoch immer wieder verschwindet. Um ein Überschäumen zu vermeiden, empfiehlt es sich, die Natronlauge nur ganz allmählich zuzufießen zu lassen; durch zu rasche Zugabe wird die Reaktion derartig heftig, daß der Inhalt leicht überschäumt. Gegen Ende der Reaktion findet bereits Auskrystallisieren des Natriumsalzes der p-Cl-m-Kresoxyessigsäure statt. Nach vollständigem Erkalten des Reaktionsgemisches wurde das in Krystallen ausgeschiedene Natrium Salz der p-Cl-m-Kresoxyessigsäure abgenutscht, in heißem Wasser gelöst und zur Abscheidung der freien p-Cl-m-Kresoxyessigsäure in verdünnte Salzsäure gegossen. Die freie Säure scheidet sich hierbei als weißer Niederschlag ab. Um die freie Säure von den hartnäckig anhaftenden Spuren des p-Cl-m-Kresols zu befreien, wurde $\frac{1}{2}$ Stunde lang mit Wasserdampf abgetrieben; die p-Cl-m-Kresoxyessigsäure ist nicht flüchtig, während p-Cl-m-

¹⁾ P. Giacosa, dies. Journ. 19, 396.

Kresol mit Wasserdampf leicht flüchtig ist. Die Reinigung der Säure wird am besten durch Umkrystallisieren aus viel heißem Wasser erreicht; sie ist in kaltem Wasser sehr schwer, in heißem aber auch nur wenig löslich. Aus Wasser erhält man die p-Cl-m-Kresoxyessigsäure in weißen Prismen. Ep. 176°. Zwar läßt sich die Säure leichter aus 50prozent. Essigsäure und aus 50prozent. heißen Alkohol umkrystallisieren, doch tritt bei Verwendung von Alkohol etwas Veresterung ein. Die Ausbente an reiner Säure ist ziemlich gut.

0,1698 g gaben 0,3340 g CO₂ und 0,0684 g H₂O.

Berechnet für C ₆ H ₅ O ₂ Cl:		Gefunden:
C	58,98	58,65 %
H	4,49	4,47 „

Die p-Cl-m-Kresoxyessigsäure ist in Äther, Eisessig und absolutem Alkohol ziemlich leicht löslich; schwerer löst sie sich in Benzol, Ligroin, Tetrachlorkohlenstoff und Chloroform. In verdünntem Alkohol und verdünnter Essigsäure ist sie nur heiß löslich, beim Abkühlen scheidet sie sich wieder ab.

Das Natriumsalz fällt aus, wenn man eine Lösung der Säure mit Natriumcarbonat versetzt. Aus Wasser krystallisiert das Salz in weißen, langen Nadeln. In Wasser und 96prozent. Alkohol ist es ziemlich löslich.

Das Kaliumsalz krystallisiert aus Wasser in langen, weißen, seidenglänzenden Fäden. Ziemlich leicht löslich in Wasser, löst es sich schwer in absolutem Alkohol, leichter in verdünntem.

Das Ammonsalz krystallisiert aus Wasser in weißen Blättchen. Es ist in Wasser und 96prozent. Alkohol ziemlich leicht löslich.

Das Calciumsalz wurde aus dem Natriumsalz und Calciumchlorid hergestellt. Umkrystallisiert aus kochendem Wasser, scheidet es sich in langen, weißen Prismen ab. In heißem Wasser und heißem 96prozent. Alkohol ist es löslich, schwer löst es sich kalt in beiden.

Das Baryumsalz, aus Natriumsalz und Baryumchlorid, krystallisiert aus kochendem Wasser in kleinen, weißen Blättchen

0,1871 g gaben 0,0809 g BaSO₄ = 0,0476 g Ba.

Berechnet für C ₁₁ H ₁₀ O ₂ Cl ₂ Ba:		Gefunden:
Ba	25,62	25,44 %

Das Baryumsalz ist in kaltem Wasser und 96prozent. Alkohol sehr schwer löslich, leichter löst es sich in der Hitze.

Das Silbersalz krystallisiert aus kochendem Wasser in Büscheln kleiner, weißer Nadeln. Es ist in kaltem Wasser und 96prozent. Alkohol sehr schwer löslich, etwas leichter erfolgt Lösung beim Erhitzen. Am Lichte färbt sich das Salz schwach rosa.

Das Kupfersalz bildet sich aus dem Natriumsalz und Kupfersulfat. Aus 75prozent. Alkohol krystallisiert es in blauen Nadelchen, die sich zu sternartigen Gebilden vereinigen. In Wasser und 96prozent. Alkohol ist es in der Kälte schwer löslich, leichter löst es sich in der Wärme.

Das Bleisalz wurde aus dem Natriumsalz und Bleisulfat hergestellt, es krystallisiert aus heißem, verdünntem Alkohol in weißen Nadeln. In Wasser und Alkohol ist es sehr schwer löslich, selbst beim Erhitzen.

p-Cl-m-Kresoxyessigsäuremethylester.

p-Cl-m-Kresoxyessigsäure wurde in Methylalkohol gelöst und in die Lösung bis zur Sättigung trockenes Salzsäuregas eingeleitet. Das Reaktionsgemisch wird in Eiswasser gegossen, wobei Abscheidung des Methylesters als ölige Flüssigkeit erfolgt. Nach längerem Stehen erstarrte die ölige Flüssigkeit. Der Ester wurde dann abgenutscht und auf dem Tonteller getrocknet. Zur Reinigung wurde er in Petroläther gelöst, die Lösung durch Filtrieren von den Verunreinigungen befreit und das Filtrat in eine Kältemischung gebracht. Schon nach kurzer Zeit begann sich der Ester in weißen, blättrigen Krystallen abzuscheiden. Fp. 37°.

0,1688 g gaben 0,8141 g CO₂ und 0,0710 g H₂O.

Berechnet für C₁₀H₁₁O₂Cl:

C 55,98
H 5,12

Gefunden:

55,70 %
5,12 „

Der p-Cl-m-Kresoxyessigsäuremethylester ist in Äther, Benzol, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff und Alkohol sehr leicht löslich. Er besitzt ganz schwach aromatischen Geruch.

p-Cl-m-Kresoxyessigsäureäthylester.

Der Äthylester wurde analog dem Methylester hergestellt, indem in die Lösung von p-Cl-m-Kresoxyessigsäure in Äthyl-

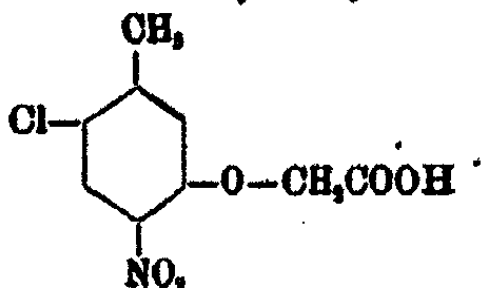
alkohol bis zur Sättigung trockenes Salzsäuregas eingeleitet wurde. In Eiswasser gegossen, scheidet sich aus dem Reaktionsgemisch der Äthylester als ölige Flüssigkeit ab, die nach kurzem Stehen erstarrte. Der abgenutzte Ester wurde auf dem Tonteller getrocknet, hierauf in Petroläther gelöst, von den Verunreinigungen abfiltriert und dann durch Ausgefrierenlassen in weißen Blättchen gewonnen. Fp. 82°.

0,1514 g gaben 0,8191 g CO₂ und 0,0786 g H₂O.

Berechnet für C ₁₁ H ₁₃ O ₃ Cl:		Gefunden:
C	57,78	57,48 %
H	5,69	5,76 „

Der p-Cl-m-Kresoxyessigsäureäthylester besitzt schwach aromatischen Geruch. In Äther, Benzol, Ligroin und Alkohol löst er sich leicht.

Nitro-p-Cl-m-kresoxyessigsäure,



Da Nitrierungsversuche in der Kälte keine merkliche Einwirkung der Salpetersäure erkennen ließen, wurde in der Hitze nitriert. Kresoxyessigsäure wurde mit konzentrierter Salpetersäure mehrere Stunden lang auf dem Wasserbade erhitzt. Beim Abkühlen und schwachem Verdünnen mit Wasser schied sich der Nitrokörper als schwach gelbliche, schwammige Masse ab. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus heißem Wasser wurde die Nitroverbindung in schwach gelben, langen Fäden gewonnen, die sich zu Büscheln vereinigen. Fp. 155°.

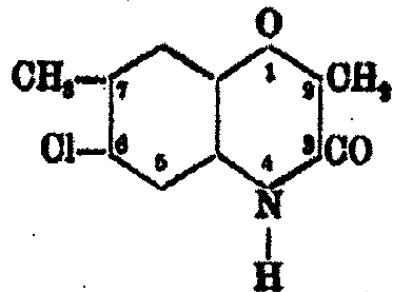
0,1587 g gaben 8 ccm N bei 18,5° und 788 mm.

Berechnet für C ₉ H ₉ O ₃ ClN:		Gefunden:
N	5,72	5,76 %

Die Nitro-p-Cl-m-kresoxyessigsäure ist leicht löslich in absolutem Alkohol und Äther, schwer löslich in Ligroin, Benzol und Tetrachlorkohlenstoff. Wasser und verdünnte Essigsäure löst sie nur in der Hitze, Eisessig jedoch schon kalt. Die Salze der Nitro-p-Cl-m-kresoxyessigsäure besitzen nur eine ganz schwache Färbung.

Eine Dinitroverbindung wurde nicht erzielt, auch bei der Behandlung mit konzentrierter Salpetersäure und Essigsäureanhydrid [nach Witt¹⁾] wurde nur obiges Mononitroprodukt erhalten.

8-Keto-6-Ol-methyl-1,4-benzoxazin,



Bei der Reduktion der Nitro-p-Ol-m-kresoxyessigsäure zur Aminokresoxyessigsäure war zu vermuten, daß die entstehende Aminosäure unter Wasseraustritt Ringschluß zu einem Benzoxazin erleiden würde, ähnlich wie bei den Versuchen der Verkettung von Aminophenol mit Bromfettsäureestern nach Bischoff.²⁾

Nitro-p-Ol-m-kresoxyessigsäure wurde in heißem Wasser gelöst und mit Hydrosulfit reduziert. Die Reduktion wurde bis zum Verschwinden der gelben Farbe der Lösung durchgeführt. Bei Zugabe von Hydrosulfit schied sich sofort eine weiße, voluminöse Fällung ab. Nach Beendigung der Reduktion wurde das gebildete Benzoxazin abgenutscht und auf dem Tonteller getrocknet. Durch Umkrystallisieren aus 70 prozent. Alkohol oder 70 prozent. Essigsäure wurde es in langen, weißen Nadeln gewonnen. Es beginnt bei 187° zu schmelzen. Die freie Aminosäure wurde nicht isoliert.

0,0982 g gaben 0,1921 g CO₂ und 0,0397 g H₂O.

0,0825 g gaben 5,55 ccm N bei 17° und 754 mm.

Berechnet für C₉H₉O₂ClN:

C	54,68
H	4,05
N	7,11

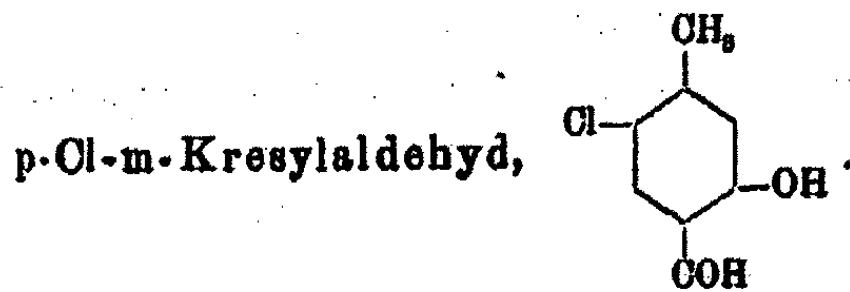
Gefunden:

54,46 %
4,58 „
7,48 „

Es ist in Äther, Chloroform, Benzol und Tetrachlorkohlenstoff schwer löslich, leicht löslich in absolutem Alkohol und Eisessig. In verdünntem Alkohol und verdünnter Essigsäure ist es nur in der Wärme löslich, in Wasser ist es sehr schwer löslich.

¹⁾ Ber. 39, 8902.

²⁾ Ber. 30, 2926.



Der p-Cl-m-Kresylaldehyd läßt sich nach der allgemeinen Synthese der Oxyaldehyde von Reimer und Tiemann¹⁾ aus p-Cl-m-Kresol herstellen. Während z. B. beim Salicylaldehyd die Reaktionsdauer ziemlich lang währt und die Ausbeute verhältnismäßig gering ist, vollzieht sich die Umsetzung des p-Cl-m-Kresols in den Aldehyd ziemlich rasch und die Ausbeute an rohem Natriumsalz des p-Cl-m-Kresylaldehyds ist relativ gut.

Zur Darstellung des Aldehyds wurden 10 Teile p-Cl-m-Kresol in einer Lösung von 20 Teilen NaOH in 85 Teilen Wasser am Rückflußkühler auf dem Wasserbade auf 55°—60° erwärmt. Bei allmählicher Zugabe von 15 Teilen Chloroform durch das Kühlerrohr setzte alsbald eine heftige Reaktion ein unter reichlicher Abscheidung des Natriumsalzes des Aldehyds in glänzenden, goldgelben Blättchen. Zur Vollendung der Reaktion wurde noch während einer Stunde im siedenden Wasserbade erhitzt. Nach dem Abdestillieren des überschüssigen Chloroforms wurde das gelbe Natriumsalz abgenutscht und auf einem Tonteller im Exsiccator getrocknet. Das erhaltene Natriumsalz zeigt an der Luft große Unbeständigkeit; schon kurze Zeit im feuchten Zustande mit Luft in Berührung oxydiert es sich sehr rasch, indem es die gelbe Farbe verliert und allmählich einen schmutzig dunkelgrauen Farbenton annimmt. Es empfiehlt sich daher, bei der weiteren Verarbeitung rasch und vorsichtig zu verfahren. Das kurz getrocknete gelbe Salz ist noch stark durch harzige Beimengungen verunreinigt; von diesen wurde es vor dem Zersetzen mit Säure durch mehrmaliges Ausschütteln mit Äther möglichst befreit. Nach dem Verdunsten des Äthers wurde das Salz zur Zersetzung in Essigsäure gelöst. Beim Versetzen der essigsäure Lösung mit Wasser bis zur beginnenden Trübung erfolgte die Abscheidung des Aldehyds in langen, schwach gelben Nadeln. Zur Reinigung läßt er sich aus 50 prozent. heißer Essigsäure und aus 50 prozent.

¹⁾ Ber. 9, 428, 824; 10, 1562; 15, 2685.

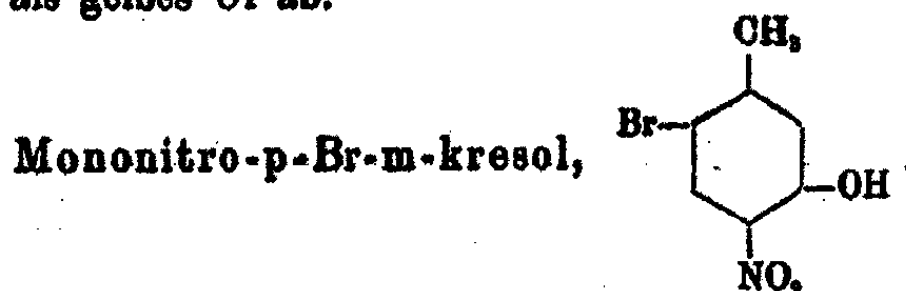
122 von Walther u. Demmelmeyer: Parachlor- etc. II.

heißen Alkohol umkrystallisieren. Aus Petroläther wird er durch Verdunsten des Lösungsmittels in langen, schwach gelblichen Prismen gewonnen. Fp. 68°.

0,1084 g gaben 0,2132 g CO₂ und 0,0418 g H₂O.

Berechnet für C ₆ H ₇ O ₂ Cl:		Gefunden:
C	58,82	58,29 %
H	4,10	4,48 „

Der p-Cl-m-Kresylaldehyd ist leicht löslich in Äther, Benzol, Ligroin, Eisessig und absolutem Alkohol; schwer löslich in verdünntem Alkohol und verdünnter Essigsäure. In kochendem Wasser löst er sich, scheidet sich dann beim Abkühlen als gelbes Öl ab.



Die Nitrierung des p-Br-m-Kresols verläuft wie beim p-Cl-m-Kresol ohne besondere Schwierigkeiten. p-Br-m-Kresol wird in ziemlich viel Essigsäure gelöst und mit der berechneten Menge verdünnter Salpetersäure allmählich unter Kühlung versetzt. Die Nitrierung verläuft unter geringer Wärmeentwicklung. In kleinen, gelben, prismatischen Nadeln scheidet sich nach einiger Zeit das Mononitroprodukt, mit geringen Mengen Dinitroprodukt verunreinigt, aus. Durch Umkrystallisieren aus 96 prozent. Alkohol läßt sich das Mononitro-p-Br-m-kresol rein in dunkelgelben Nadeln gewinnen, während das Dinitroderivat in Lösung bleibt. Fp. 124°.

0,1407 g gaben 7,55 ccm N bei 17° und 750 mm.

Berechnet für C ₇ H ₆ O ₂ BrN:		Gefunden:
N	6,05	5,95 %

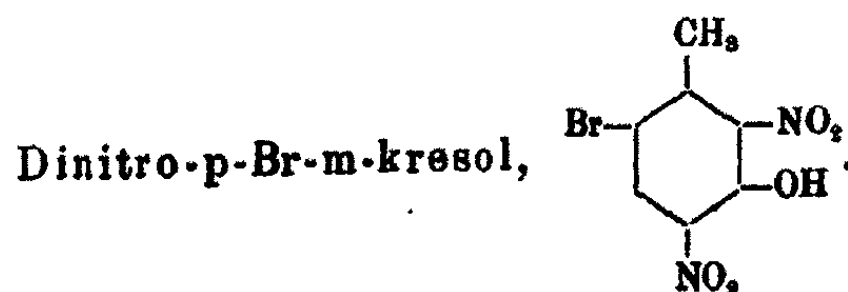
Mononitro-p-Br-m-kresol ist in Wasser und Ligroin wenig löslich, etwas löslicher in Äther und Benzol; in 96 prozentigem Alkohol und Eisessig kalt wenig, löst es sich leicht beim Kochen. Mit Wasserdampf ist das Mononitroprodukt flüchtig.

Das Ammoniumsalz wird erhalten durch Auflösen der Nitroverbindung in Alkohol und Versetzen mit wäßrigem Ammoniak. Bei vorsichtigem Eindampfen scheidet sich dann das

Salz ab. Es krystallisiert in hell orangefarbenen Nadeln, in Wasser und Alkohol ist es leicht löslich.

Das Natriumsalz krystallisiert in roten Nadeln, es wird erhalten aus einer alkoholischen Lösung des Nitroproduktes beim Versetzen mit Natronlauge. In Wasser und Alkohol ist es leicht löslich. Das Kaliumsalz krystallisiert in dunkelroten prismatischen Nadeln, die in Wasser und Alkohol ziemlich leicht löslich sind.

Das Calciumsalz krystallisiert in hell orangefarbenen Blättchen, in heißem Wasser und 96prozent. Alkohol löst es sich leicht, schwer hingegen in der Kälte. Es wird aus dem Natriumsalz und Chlorcalcium hergestellt. Das Baryumsalz, aus Natriumsalz und Baryumchlorid hergestellt, krystallisiert aus Alkohol in dunkel orangefarbenen Blättchen. Es löst sich in heißem 96prozent. Alkohol ziemlich leicht, schwerer in kochendem Wasser. Schwer löslich ist es in kaltem Wasser und Alkohol. — Das Silbersalz krystallisiert in dunkelroten Nadeln, die in Alkohol und Wasser in der Hitze schwer löslich sind, noch weniger lösen sie sich in der Kälte.



Wie schon erwähnt, bildet sich das Dinitroprodukt als Nebenprodukt bei der Darstellung des Mononitroderivates, nach dem Abnutschen des Monokörpers scheidet sich aus der Mutterlauge beim Verdünnen mit Wasser zum großen Teil Dinitroderivat ab. Einfacher gewinnt man Dinitro-p-Br-m-kresol, wenn man die Nitrierung mit der berechneten Salpetersäuremenge ohne Kühlung vornimmt. Durch Umkrystallisieren aus 96prozent. Alkohol läßt es sich vom Monoderivat trennen. Schneller erfolgt die Trennung durch Abtreibung mit Wasserdampf; während das Mononitroprodukt leicht flüchtig ist mit Wasserdämpfen, ist das Dinitroprodukt kaum flüchtig. Durch Umkrystallisieren aus 50prozent. Essigsäure erhält man Dinitro-p-Br-m-kresol in hellgelben Blättchen. Fp. 111°.

124 von Walther u. Demmelmeier: Parachlor- etc. II.

0,1428 g gaben 12,55 ccm N bei 17° und 749,5 mm.

Berechnet für C ₇ H ₆ O ₂ BrN:	Gefunden:
N 9,88	10,11 %.

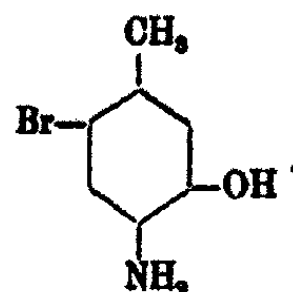
Dinitro-p-Br-m-kresol ist in 96 Prozent. Alkohol, Äther, Benzol und Eisessig leicht löslich, schwer in Ligroin und Wasser. In verdünntem Alkohol und Essigsäure nur in der Wärme löslich.

Das Ammoniumsalz erhält man aus einer alkoholischen Lösung von Dinitroprodukt beim Versetzen mit Ammoniak und vorsichtigem Eindampfen. Es krystallisiert in kleinen, orangefarbenen Nadeln, leicht löslich ist es in Alkohol, etwas schwerer in Wasser.

Das Natriumsalz krystallisiert in hell orangefarbenen Nadeln, es ist in Wasser und 96 Prozent. Alkohol sehr leicht löslich. Das Kaliumsalz löst sich leicht in Wasser und Alkohol, es krystallisiert in orangefarbenen Nadeln.

Das Calciumsalz krystallisiert in orangefarbenen, länglichen Prismen aus Alkohol. Es ist ziemlich löslich in Alkohol, etwas schwerer löst es sich in Wasser. Das Baryumsalz bildet hellgelbe Nadeln, in Wasser und Alkohol löst es sich kalt schwer, leichter löslich ist es in der Wärme. — Das Silber- salz krystallisiert in orangefarbenen Nadeln, die in kaltem Wasser und Alkohol schwer löslich sind. Beim Kochen findet in beiden Lösungsmitteln leichter Lösung statt.

Amino-p-Br-m-kresol,



Durch Reduktion des Mononitro-p-Br-m-kresols mit Hydrosulfit wird der Aminokörper gewonnen. 4-Nitro-6-Br-m-kresol wird in heißem Wasser suspendiert und durch Zusatz von Hydrosulfit bis zum Verschwinden der gelben Farbe reduziert. Beim Abkühlen scheidet sich das Amin in kleinen weißen Blättchen ab. Gereinigt wird es durch Umkrystallisieren aus kochendem Wasser. Sp. 116°. Die Ausbeute ist gut.

0,0857 g gaben 4,1 ccm N bei 17° und 758 mm.

Berechnet für C_7H_5BrON :	Gefunden:
N	6,95
	6,79 %.

Der Aminokörper ist im feuchten Zustande sehr wenig beständig, er oxydiert sich sehr leicht. Vollkommen getrocknet im Vakuum, ändert er seine Farbe selbst nach langem Liegen nicht mehr. In Äther, Benzol, Chloroform, Alkohol und Eisessig ist er leicht löslich, desgleichen in kochendem Wasser.

p-Br-m-Kresolsulfonsäure.

Die Sulfonierung des p-Br-m-Kresols geschah in der gleichen Weise wie bei p-Cl-m-Kresol. Konzentrierte Schwefelsäure (spez. Gew. 1,84) wurde auf dem Wasserbad auf 70° erwärmt und unter Umrühren allmählich p-Br-m-Kresol eingetragen. Nach Beendigung der Reaktion wurde das erkaltete Gemisch mit Wasser verdünnt, wobei sehr starke Erwärmung auftrat. Zum Verdünnen wurde nur so viel Wasser benutzt, bis gerade Lösung eintrat. Aus dieser Lösung krystallisiert beim Abkühlen die Sulfonsäure aus. Nach dem Abnutschen und Trocknen auf einem Tonteller wurde die Sulfonsäure mehrere Male mit heißem Tetrachlorkohlenstoff extrahiert zur Entfernung der letzten anhaftenden Spuren von p-Br-m-Kresol. Leichter gelingt es durch Abtreiben mit Wasserdampf das p-Br-m-Kresol zu entfernen. Durch Umkrystallisieren aus heißer, konzentrierter Salzsäure erhält man die p-Br-m-Kresolsulfonsäure in kleinen, weißen Blättchen. Diese Säure ist immer noch stark verunreinigt durch Beimengungen, sie wurde in Äther gelöst, die Lösung filtriert und der Äther abgedunstet. Nach abermaligem Umkrystallisieren wurde die Sulfonsäure rein, in weißen, schillernden Blättchen gewonnen. Der Schmelzpunkt ist nicht scharf, sie beginnt bei 103° zu schmelzen und schmilzt langsam durch bis 125°. Die Ausbeute ist gut. Die p-Br-m-Kresolsulfonsäure krystallisiert mit 2 Mol. Krystallwasser.

0,1458 g gaben 0,1489 g CO_2 und 0,0519 g H_2O .

0,1870 g gaben 0,1898 g $BaSO_4$ = 0,0192 g S.

Berechnet für $C_7H_5O_4SBr + 2H_2O$:	Gefunden:
C	27,78
H	3,68
S	10,58
	27,95 %
	3,96 „
	10,26 „

Die p-Br-m-Kresolsulfonsäure ist leicht löslich in Wasser, Alkohol, Essigsäure, Äther, Benzol und Chloroform, schwer in Ligroin, sehr schwer in Tetrachlorkohlenstoff. Bei längerem Stehen im Exsiccator verliert sie teilweise Krystallwasser. Die leichte Zeretzlichkeit, wie sie bei der entsprechenden p-Ol-m-Kresolsulfonsäure beobachtet wurde, konnte auch bei der p-Br-m-Kresolsulfonsäure festgestellt werden.

Das Ammoniumsalz bildet sich beim Versetzen einer wäßrigen Sulfonsäurelösung mit Ammoniak. Aus kochendem Wasser krystallisiert es in länglichen, weißen Prismen. In Wasser und 96prozent. Alkohol ziemlich leicht löslich. Das Natriumsalz, aus Sulfonsäure und Sodalösung hergestellt, krystallisiert aus heißem Wasser in kleinen, weißen Blättchen. Ziemlich leicht löslich in Wasser und Alkohol. Das Kaliumsalz, analog dem Natriumsalz hergestellt, krystallisiert in derben, weißen, prismatischen Krystallen. Leicht löslich in der Wärme in Wasser und 96prozent. Alkohol, etwas schwerer kalt löslich. Das Calciumsalz bildet sich aus dem Natriumsalz und Calciumchloridlösung. Durch Umkrystallisieren aus heißem Wasser bekommt man das neutrale Salz in kleinen, dünnen Blättchen.

0,1208 g gaben 0,0285 g $\text{CaSO}_4 = 0,00887$ g Ca.

Berechnet für $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{S}_2\text{O}_6\text{Br}_2\text{Ca}$:		Gefunden:
Ca	7,01	6,96 %.

Das Salz ist in heißem Wasser und 96prozent. Alkohol löslich, schwerer löst es sich kalt.

Das Baryumsalz, aus Natriumsalz und Baryumchlorid hergestellt, krystallisiert in langen, weißen Prismen aus heißem Wasser.

0,2826 g gaben 0,0978 g $\text{BaSO}_4 = 0,0575$ g Ba.

Berechnet für $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{O}_6\text{S}_2\text{Br}_2\text{Ba}$:		Gefunden:
Ba	20,52	20,86 %.

Es ist schwer löslich in der Kälte in Wasser und Alkohol, leichter löst es sich in der Hitze.

Das Silbersalz, erhalten aus Natriumsalz und Silbernitrat, krystallisiert in weißen Blättchen aus heißem Wasser; in 96prozent. Alkohol und Wasser löst es sich in der Kälte schwer, leichter beim Erwärmen.

Das Anilinsalz fällt aus beim Versetzen der wäßrigen Lösung der Sulfonsäure mit einer essigsauren Anilinlösung. Aus heißem Wasser krystallisiert das Salz in schönen sechseckigen Prismen. In Wasser und Alkohol ist es in der Wärme leicht löslich.

Die Nitrierung der p-Br-m-Kresolsulfonsäure verläuft wie bei der entsprechenden p-Ol-m-Kresolsulfonsäure. Der Nitrokörper stimmt im Schmelzpunkt sowie in seinen Salzen mit Dinitro-p-Br-m-kresol überein. Die Nitrierung vollzog sich demnach unter Abspaltung der Sulfogruppe.

Di-p-Br-m-kresylcarbonat.

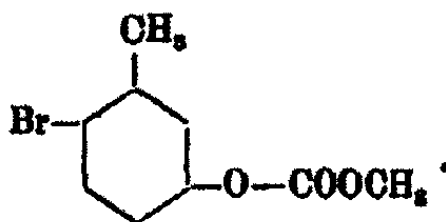
p-Br-m-Kresol wird in Natronlauge gelöst und so lange Phosgen eingeleitet, bis keine weitere Abscheidung mehr wahrnehmbar ist. Das Carbonat scheidet sich als weißer, fester Niederschlag ab, der abgenutscht wurde. Zur Entfernung der noch anhaftenden geringen Mengen p-Br-m-Kresol wurde er noch einige Zeit lang mit Natronlauge stehen gelassen, hierauf abgenutscht und mit verdünnter Säure und Wasser gewaschen, um die Lauge zu entfernen. Durch Umkrystallisieren aus heißem 96prozent. Alkohol oder Ligroin wurde er gereinigt. Aus Alkohol erhält man Di-p-Br-m-kresylcarbonat in weißen, prismatischen Blättchen. Fp. 130°. Die Ausbeute ist sehr gut.

0,1208 g gaben 0,1991 g CO₂ und 0,0849 g H₂O.

Berechnet für C ₁₀ H ₁₁ O ₂ Br:		Gefunden:
C	45,02	44,95 %
H	3,00	3,20 „

Das Carbonat ist leicht löslich in Äther, Benzol, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff und Eisessig. In absolutem Alkohol und Ligroin löst es sich nur in der Wärme.

p-Br-m-Kresolkohlensäuremethylester.



Der p-Br-m-Kresolkohlensäuremethylester wird analog dem p-Ol-m-Kresolkohlensäuremethylester erhalten. Bei 18 mm

Druck und 158° destilliert der reine p-Br-m-Kresolkohlensäuremethylester als farblose, schwach aromatisch riechende Flüssigkeit über.

0,0877 g gaben 0,1422 g CO₂ und 0,0804 g H₂O.

Berechnet für C ₉ H ₇ O ₂ Br:		Gefunden:
C	44,09	44,22 %
H	3,67	3,85 „

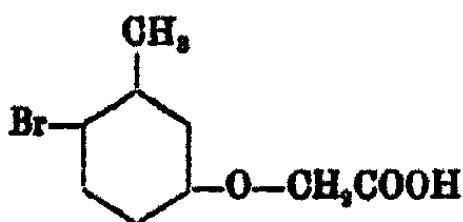
p-Br-m-Kresolkohlensäureäthylester.

Verwendet man an Stelle des chlorkohlensauren Methyls beim Durchschütteln der alkalischen p-Br-m-Kresollösung chlorkohlensaures Äthyl, so findet die Bildung eines p-Br-m-Kresolkohlensäureäthylesters statt. Bei 167° und 17 mm Druck destilliert der p-Br-m-Kresolkohlensäureäthylester als farblose, schwach aromatisch riechende Flüssigkeit ab.

0,1067 g gaben 0,1802 g CO₂ und 0,0482 g H₂O.

Berechnet für C ₁₀ H ₁₁ O ₂ Br:		Gefunden:
C	46,84	46,06 %
H	4,24	4,49 „

p-Br-m-Kresoxyessigsäure,



Bei der Darstellung dieser Säure wurde genau verfahren wie bei der entsprechenden p-Cl-m-Kresoxyessigsäure. Gegen Ende der Reaktion erfolgt bereits Auskrystallisation des Natriumsalzes der gebildeten Säure. Das ganze Reaktionsgemisch erstarrt beim Abkühlen zu einer festen, weißen Krystallmasse. Nach dem Abnutschen des abgeschiedenen Salzes wurde dasselbe in heißem Wasser gelöst und zur Zersetzung in verdünnte Salzsäure gegossen. Die freie p-Br-m-Kresoxyessigsäure scheidet sich hierbei in weißen, prismatischen Blättchen ab. Da diese Säure noch ziemlich verunreinigt ist durch anhaftendes p-Br-m-Kresol, wurde sie mit Wasserdampf abgetrieben; das p-Br-m-Kresol ist mit Wasserdampf flüchtig, die Säure hingegen ist nicht flüchtig. Aus heißem Wasser umkrystallisiert, erhält man die p-Br-m-Kresoxyessigsäure vollkommen

rein. Die Säure ist in kochendem Wasser nur schwer löslich, weshalb man sie leichter aus 50prozent. Essigsäure oder 50prozent. Alkohol umkrystallisiert. Bei Verwendung von Alkohol tritt allerdings etwas Veresterung ein. $\text{Fp. } 178^\circ$. Die Ausbeute ist gut.

0,1208 g gaben 0,1955 g CO_2 und 0,0428 g H_2O .

Berechnet für $\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_2\text{Br}$:		Gefunden:
C	44,09	44,21 %
H	3,67	3,94 „

Die p-Br-m-Kresoxyessigsäure ist ziemlich leicht löslich in absolutem Alkohol, Eisessig und Äther, schwer löslich in Ligroin und Chloroform, sehr schwer in Benzol und Wasser.

Das Natriumsalz entsteht aus der Säure und Natriumcarbonat; durch Umkrystallisieren aus heißem Wasser erhält man es in langen, weißen, prismatischen Nadeln. In Wasser und 96prozent. Alkohol ist das Salz schwer löslich, leicht löst es sich beim Kochen. Das Kaliumsalz krystallisiert aus heißem Wasser in weißen, prismatischen Blättchen. In 96proz. Alkohol und Wasser ist es kalt schwer, heiß leicht löslich. Das Ammonsalz krystallisiert aus kochendem Wasser in weißen Nadeln; in der Kälte schwer, löst es sich jedoch leicht beim Kochen in Wasser und 96prozent. Alkohol.

Das Calciumsalz, aus Natriumsalz und Calciumchlorid hergestellt, krystallisiert in länglichen, weißen Prismen. In Wasser und Alkohol ist es kalt schwer, in der Hitze leicht löslich. Das Baryumsalz entsteht aus Natriumsalz und Baryumchlorid, es krystallisiert in weißen Blättchen aus heißem Wasser.

0,1776 g gaben 0,065 g $\text{BaSO}_4 = 0,0886$ g Ba.

Berechnet für $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{Br}_2\text{Ba}$:		Gefunden:
Ba	21,97	21,74 %

Das Salz ist in heißem Wasser und heißem 96prozent. Alkohol leicht löslich, schwer löst es sich kalt.

Das Silbersalz krystallisiert in weißen Nadeln, die sich am Lichte schwach rosa färben. In Wasser und Alkohol löst es sich kalt schwer, heiß leicht. — Das Bleisalz, weiße Nadeln, löst sich in heißem Wasser und heißem Alkohol ziemlich leicht. Das Kupfersalz entsteht aus dem Natriumsalz und

Kupfersulfat. Es krystallisiert aus heißem Wasser in kleinen blauen Würfeln. In kaltem Wasser und Alkohol löst es sich sehr schwer, leichter löst es sich in der Wärme in beiden Lösungsmitteln.

p-Br-m-Kresoxyessigsäuremethylester.

Der Methylester bildet sich beim Einleiten von trockenem Salzsäuregas in die methylalkoholische Lösung der p-Br-m-Kresoxyessigsäure. Das Reaktionsgemisch wird in Eiswasser gegossen, dabei scheidet sich der Ester als weiße Fällung ab. Nach dem Abnutschen und Trocknen auf einem Tonteller wurde er durch mehrmaliges Ausgefrierenlassen aus Petroläther gereinigt. Der p-Br-m-Kresoxyessigsäuremethylester läßt sich dabei in kleinen weißen Blättchen gewinnen. Fp. 36°.

0,1126 g gaben 0,1923 g CO₂ und 0,0453 g H₂O.

Berechnet für C ₁₀ H ₁₁ O ₃ Br:		Gefunden:
C	46,85	46,58 %
H	4,24	4,46 „

Der Methylester besitzt keinen aromatischen Geruch, in Äther, Benzol, Ligroin, Chloroform und absolutem Alkohol ist er leicht löslich.

p-Br-m-Kresoxyessigsäureäthylester.

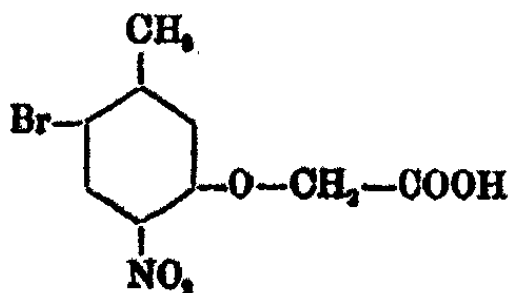
Durch Ausgefrierenlassen aus Petroläther wurde er in weißen Blättchen erhalten. Fp. 46°.

0,1281 g gaben 0,2275 g CO₂ und 0,0570 g H₂O.

Berechnet für C ₁₁ H ₁₃ O ₃ Br:		Gefunden:
C	48,87	48,44 %
H	4,76	4,94 „

Der Äthylester ist in Äther, Benzol, Ligroin und Chloroform leicht, schwer in 96prozent. Alkohol löslich, leichter löst er sich hierin beim Erwärmen.

Nitro-p-Br-m-kresoxyessigsäure,



Während die Nitrierung der p-Ol-m-Kresoxyessigsäure mit konzentrierter Salpetersäure in der Hitze verhältnismäßig schnell erfolgte, dauerte sie beim Bromprodukt bedeutend länger, weshalb die Nitrierung gleich energischer in Angriff genommen wurde durch Zusatz von Essigsäureanhydrid. p-Br-m-Kresoxyessigsäure wurde mit konzentrierter Salpetersäure und Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade erwärmt. Nach Beendigung der Reaktion tritt beim Erkalten schon Abscheidung des Nitroproduktes ein; diese wurde vervollkommenet durch geringes Verdünnen mit Wasser. Der Nitrokörper scheidet sich anfangs ölig ab, nach längerem Stehen krystallinisch. Durch Umkrystallisieren aus heißem Wasser, besser aus verdünnter Essigsäure, läßt er sich reinigen. Aus Wasser krystallisiert er in langen, schwachgelben Nadeln, aus verdünnter Essigsäure in schwachgelben, länglichen Prismen. Fp. 177°.

0,1068 g gaben 0,1484 g CO₂ und 0,0292 g H₂O.

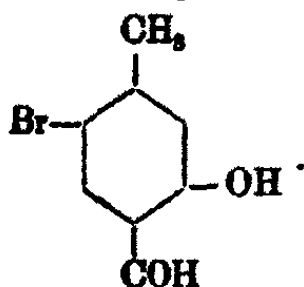
0,1807 g gaben 5,8 ccm N bei 18° und 760 mm.

Berechnet für C ₆ H ₆ O ₂ BrN:		Gefunden:
C	87,24	86,80 %
H	2,75	8,05 „
N	4,84	4,86 „

Die Mononitro-p-Br-m-kresoxyessigsäure ist leicht löslich in absolutem Alkohol, Eisessig und Äther, schwer in der Kälte in verdünntem Alkohol und verdünnter Essigsäure. Benzol, Ligroin und Petroläther lösen sie ziemlich schwer. Ziemlich leicht löst sie sich in heißem Wasser.

Ein Dinitroderivat zu isolieren, gelang nicht. Durch Reduktion des Mononitrokörpers mit Hydrosulfit wurde ein Benzoxazin erhalten, allerdings war die Ausbeute zu gering, um es näher identifizieren zu können.

p-Br-m-Kresylaldehyd,



Die Gewinnung des Aldehyds erfolgt analog dem p-Ol-m-Kresylaldehyd. 10 Teile p-Br-m-Kresol wurden in einer Natron-

132 von Walther u. Demmelmeyer: Parachlor- etc. II.

lauge (20 Teile NaOH und 85 Teile H₂O) gelöst und am Rückflußkühler auf dem Wasserbade bis 60° erwärmt. Unter Umschütteln wurden allmählich durch das Kühlerrohr 15 Teile Chloroform fließen gelassen. Als bald begann eine heftige Reaktion einzusetzen, und das Natriumsalz des Aldehydschied sich in gelben Blättchen ab. Zur Vollendung der Reaktion wurde noch eine halbe Stunde lang im siedenden Wasserbad erhitzt. Das überschüssige Chloroform wurde dann abdestilliert, das gebildete Salz abgenutscht und kurze Zeit auf dem Tonteller im Exsiccator getrocknet. Dieses Salz zeigte die gleiche Eigenschaft der leichten Oxydierbarkeit an der Luft wie das Na-Salz des p-Ol-m-Kresolaldehyds. Da es ebenfalls stark verunreinigt ist durch verharzte Beimengungen, wurde es vor dem Zersetzen mit Säure einige Male mit Äther ausgeschüttelt, um diese größtenteils zu entfernen. Das so erhaltene Salz wurde in Eisessig gelöst; beim Verdünnen mit Wasser begann sich der Aldehyd abzuscheiden. Durch Umkrystallisieren aus 50proz. Essigsäure erhält man den Aldehyd in schwachgelben Nadeln. Fp. 96°. Die Ausbeute ist gut.

0,1295 g gaben 0,2125 g CO₂ und 0,0886 g H₂O.

Berechnet für C ₈ H ₇ O ₂ Br:		Gefunden:
C	44,67	44,75 %
H	3,25	3,81 „

Der Aldehyd ist in Benzol, Äther, Chloroform, Ligroin, absolutem Alkohol und Eisessig leicht löslich, schwer löst er sich in verdünntem Alkohol und verdünnter Essigsäure.

Ein irreführender Bericht über Formose;

von

Oscar Loew.

Bei Gelegenheit eines Nachschlagens in der 11. Auflage von Richters Chemie der Kohlenstoffverbindungen kam mir kürzlich durch Zufall auf S. 699 folgende merkwürdige Stelle zu Gesicht: „Die erste zuckerähnliche Substanz, Methylenitan genannt, wurde von Butlerow 1861 durch Kondensation von Trioxymethylen mit Kalkwasser erhalten. In analoger Weise erhielt O. Loew 1885 aus Trioxymethylen mit Kalkmilch die Formose, später mit Magnesia die gärungsfähige Methose. Alle drei Verbindungen sind nach E. Fischer Gemenge verschiedener Glucosen, unter denen sich α -Acrose befindet.“

Diese Sätze enthalten verschiedene Irrtümer, die nicht dadurch entschuldigt werden können, daß der Umfang des Werkes eine möglichst kurze Abfassung der einzelnen Abschnitte erforderte. Das Methylenitan, für welches Butlerow einen Gehalt von 41,23—43,86 % Kohlenstoff fand, und das nach verbranntem Zucker roch, wird durch Eintragen von Trioxymethylen in kochendes Kalkwasser hergestellt. Hierbei mußte der anfangs entstehende Zucker, weil er noch viel empfindlicher ist, als andere Zuckerarten, zum großen Teil zersetzt werden¹⁾, und eine Gleichstellung des Methylenitans von Butlerow mit meiner Rohformose ist deshalb ganz unzulässig. Ich äußerte schon in meiner ersten Arbeit²⁾:

„Das Methylenitan Butlerows ist ein Gemenge von Umwandlungsprodukten der Formose, dem noch variable bis zu 20 % steigende Mengen unveränderter Formose beigemischt sind“. Butlerow leitete aus den Mittelzahlen seiner Analysen die Formel $C_7H_{14}O_6$ ab und gab folgende Gleichung für seine Entstehung:



¹⁾ Ich habe seinerzeit die Gegenwart eines Lactons unter diesen Zersetzungsprodukten festgestellt.

²⁾ Dies Journ. [2] 88, 842.

184 Loew: Ein irreführender Bericht über Formose.

1. Ich arbeitete nicht in „analoger Weise“, wie angegeben, also mit Trioxymethylen und kochender Kalkmilch, sondern ich verwendete eine wäßrige Lösung von 3–4% Formaldehyd; diese wurde mit Kalkmilch geschüttelt, bei gewöhnlicher Temperatur bis zur Sättigung, und dann das Filtrat bei Zimmertemperatur einige Tage lang stehen gelassen. In dieser Weise gelang es mir, die Kondensation ohne eine teilweise Wiederersetzung des gebildeten zuckerartigen Produktes zu erreichen und die Lösung blieb vollständig farblos, wenn beim richtigen Zeitpunkt durch Neutralisation mit Oxalsäure weiteren Veränderungen vorgebeugt wurde.

2. Das von mir erhaltene, sorgfältig gereinigte Produkt entsprach nach dem Trocknen bis zu konstantem Gewicht bei 70° genau der Formel $C_nH_{2n}O_n$; durch Trocknen bei 90° nahm aber das farblose, intensiv süß schmeckende Produkt eine gelbliche Farbe an. Das Produkt gab alle wichtigen Zuckerreaktionen und stellte einen unzersetzten, ganz anderen Körper dar, als die braune Schmiere Butlerows, welche nach verbranntem Zucker gerochen hat, wie Butlerow selbst angibt. Jeder Zucker ist bekanntlich in unzersetztem Zustande geruchlos.

E. Fischer erkannte wohl zuerst, daß mein Zucker ein Gemenge aus mehreren Zuckerarten war, aber das berechtigt doch noch nicht, ein Gemenge mehrerer Zucker gleichzustellen mit einem anderen Gemisch, welches nur zu kleiner Menge aus Zucker, zum größten Teile aber aus Zuckerzersetzungprodukten bestand. Fischer gab selbst zu, daß das Hauptprodukt meines Rohformosegemisches den Namen Formose behalten könne. Ich fand aber weiter durch Wägung des Phenylsazons, daß diese Formose 75–82% meiner Rohformose ausmachte.¹⁾ Aus der oben genannten Notiz in Richters Chemie möchte aber ein Leser schließen, daß ein Zucker mit

¹⁾ Das Phenylformazon schmilzt bei 128°. Ich habe später für Formose aus mehreren Gründen folgende Strukturformel für wahrscheinlich gehalten:



weil Behandlung mit Brom nicht zu einer Säure mit 6 C-Atomen im Molekül führt und andererseits Formose ebenso reichlich Furfurol liefert, als Pentosen.

dem Namen Formose gar nicht existiert, was ein großer Irrtum wäre.

8. Ein weiterer Irrtum in obigem Zitate ist, daß der von mir als Methose bezeichnete gärfähige Zucker durch Kondensation mit Magnesia erhalten worden ist. Diesen Irrtum hatte ich schon einmal berichtet, und doch taucht er von neuem wieder auf. Meine Kondensationsmischung bestand aus Magnesiumsulfat und Bleioxyd, woraus eine alkalisch reagierende Lösung resultiert, welche wahrscheinlich ein basisches Magnesium-Bleisulfat enthielt. Ich zeigte, daß die Kondensation durch kleine Mengen gelösten Bleioxyds herbeigeführt wird.¹⁾ Magnesia für sich hat auch bei 100° keine kondensierende Wirkung, wohl aber essigsäure Magnesia.²⁾ Bei meiner Rohmethose habe ich selbst zuerst nachgewiesen, und nicht E. Fischer, daß hier ein Gemenge vorlag.³⁾ Also wieder ein Irrtum jenes Berichterstatters.

Seit E. Fischer das Methylenitan und Rohformose fast ganz identifizierte, haben eine größere Anzahl Lehr- und Handbücher sich redlich bemüht, mein Verdienst in dieser Sache totzuschweigen, oder durch irreführende Bemerkungen ganz auszuschalten.⁴⁾ Die einzige Ausnahme objektiver Darstellung findet sich in dem wertvollen Lehrbuche von Viktor Meyer und Paul Jacobson.

Suum cuique! Ich habe zum erstenmal gezeigt, daß aus Formaldehyd wahre Zuckerarten erhalten werden können und es ist dem gegenüber nur ein kleines weiteres Verdienst, mittels der damals noch neuen Osazonmethode zu zeigen, daß meine, von mir für einheitlich gehaltene Formose zu etwa 20 % aus noch anderen Zuckerarten bestand.

Ich möchte im folgenden einige Briefe hier veröffentlichen, zur Unterstützung meiner Ansprüche. Diese Briefe zeigen unbestreitbar, daß Butlerows braune Schmiere, welche bitter schmeckt und nach verbranntem Zucker roch, von niemanden als ein richtiges zuckerartiges Produkt aufgefaßt worden ist.

¹⁾ Ber. 21, 273 und 22, 475.

²⁾ Ber. 22, 471 und 473.

³⁾ Ber. 22, 477. Der Name „Methose“ bezog sich nur auf den gärfähigen Anteil. Fischer identifizierte sie mit i-Fructose.

⁴⁾ Es ist auffallend, mit welcher Sorgfalt man die gar nicht auf Kohlehydrate stimmende Methylenitanformel Butlerows überall totschweigt!

136 Loew: Ein irreführender Bericht über Formose.

Bern, den 10. 2. 1886.

Besten Dank für Ihren gestrigen Brief. Meinen aufrichtigen Glückwunsch zu der Zuckersynthese. An dieser hat man mehr als ein halbes Jahrhundert herumprobiert. Eine Anerkennung ist man Ihnen schon lange schuldig.

gez.: Nencki.

Leipzig, den 17. Februar 1886.

Hochgeehrter Herr Kollege!

Mit großem Interesse habe ich Ihre gestern eingegangene Abhandlung über Formaldehydkondensation gelesen. Ihre Versuche werden den Pflanzenphysiologen viel zu denken geben, dem Chemiker aber kaum weniger. Ich rufe Ihnen ein „Glück-auf“ zu weiterem Wege zu.

gez.: Ernst v. Meyer.

Graz, den 4. Mai 1886.

Ich muß Ihnen meine besten Glückwünsche darbringen zu Ihrer so schönen Arbeit über den ersten künstlichen Zucker, die Formose. Möge sich Ihnen die schöne Entdeckung nach allen Seiten fruchtbringend erweisen.

gez.: B. Maly.

Agrikultur-chemisches Laboratorium,
Polytechnikum Zürich,

den 27. März 1886.

Für die freundliche Übersendung Ihrer Habilitationsschrift sage ich Ihnen meinen verbindlichsten Dank. Ich habe dieselbe mit größtem Interesse gelesen und will nicht unterlassen, Ihnen zu dieser Arbeit, welche so wichtige Resultate zutage gefördert hat, meine besten Glückwünsche auszusprechen. Durch den von Ihnen erbrachten Nachweis, daß bei der Kondensation des Formaldehyds ein wirklicher Zucker entsteht, sind wir ohne Zweifel in bezug auf die Erklärung des Assimilationsprozesses der Pflanzen ein gutes Stück weitergekommen. Ich möchte nicht unerwähnt lassen, daß mir — während ich in bezug auf die Eiweißzersetzung in der Pflanze meine besonderen Ansichten habe, wie Ihnen von früher her bekannt ist — dasjenige sehr plausibel erscheint, was Sie auf Seite 30 und 31 Ihrer Schrift über die Eiweißbildung sagen. Auch ich glaube, daß bei diesem Vorgang Kondensationen eine Rolle spielen müssen.

gez.: E. Schulze.

Über einige Nitroderivate der o-Toluylsäure;

von

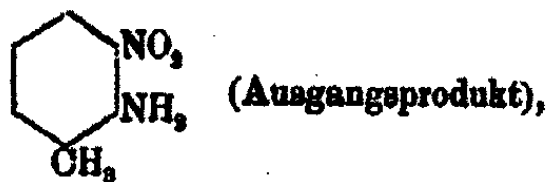
Max Mayer.

[Mitteilung aus dem Laboratorium für Chem. Technologie organ. Stoffe
d. k. k. Techn. Hochschule in Wien.]

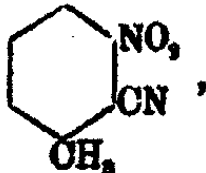
Die Sandmeyersche Reaktion, die durch Einwirkung von Cyankalium bei Gegenwart von Kupferoxydsalzen auf diazotierte primäre aromatische Amine den Austausch der Amidogruppe gegen die Cyangruppe und durch Verseifung des entstandenen Nitrils auch durch die Carboxylgruppe gestattet, ist bekanntlich allgemeiner Anwendbarkeit fähig. Auf ihr beruht auch im wesentlichen der Gegenstand der vorliegenden Abhandlung. Auf diesem Wege lassen sich, von den Nitrotoluidinen, $\text{OH}_3:\text{NH}_2:\text{NO}_2 = 1:2:3, 1:2:5, 1:3:5$, ausgehend, noch nicht beschriebene Körper gewinnen, von denen ich einige aus den beiden erstgenannten Nitrotoluidinen abgeleitete Substanzen dargestellt habe.

I. Nitroprodukte.

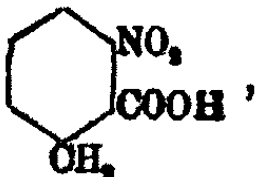
Die Anwendung der Sandmeyerschen Reaktion führte zunächst vom Nitrotoluidin $1,2,3$,



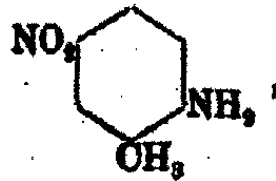
zum Nitrotolunitril $1,2,3$,



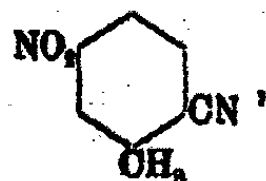
das durch Verseifung in die Nitrotoluylsäure $1,2,3$,



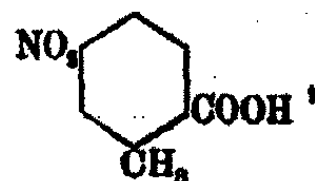
138 Mayer: Über einige Nitroderivate der *o*-Toluylsäure.
 übergang. Die Benutzung der gleichen Methode lieferte vom
 Nitrotoluidin 1,2,5,



ausgehend das Nitrotolunitril 1,2,5,



das zum Nachweis seiner Konstitution in die auf diesem Wege
 noch nicht dargestellte Nitrotoluylsäure 1,2,5,



übergeführt wurde. Die beiden Nitrile und die vicinale Nitro-
 toluylsäure sind neu, die unsymmetrische Säure erwies sich
 identisch mit der von Jacobsen aus Nitroxylol gewonnenen
 „ γ -Nitrotoluylsäure“. Beide Säuren sind sehr beständig; die
 zwei Nitrile zeigen die allen Nitrilen zukommende Empfind-
 lichkeit gegen Säuren und Alkalien in besonders hohem Maße;
 sie werden sogar bereits von siedendem Wasser merklich an-
 gegriffen und verseift. Beide Nitrile sind geruchlos und stimmen
 in ihren typischen Eigenschaften mit denen anderer Nitrile
 überein; sie sind schwer löslich und lösen sich in der Kälte
 nur in Benzol, Aceton und Chloroform. Ihr Verhalten ist
 völlig analog dem der bereits bekannten Isomeren. Sie sind
 bei vorsichtigem Erwärmen sublimierbar, verpuffen aber bei
 raschem Erhitzen und geben mit konzentrierter H_2SO_4 eine
 tiefbraune Lösung.

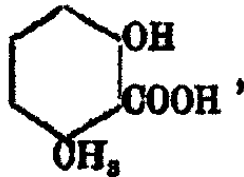
Die Nitrotoluylsäure 1,2,5 existiert — wie später gezeigt
 werden soll — in zwei Modifikationen, die sich von der gleichen
 hypothetischen Hydratform durch Wasserabspaltung ableiten.
 Im frisch hergestellten Zustande zeigt sie bemerkenswerte
 Unterschiede im physikalischen Verhalten gegenüber den
 bekannten Isomeren; in der durch Sintern an der Luft daraus
 allmählich entstehenden, strukturisomeren Form ergibt sich
 hingegen vollkommene physikalische Analogie mit den iso-

meren Säuren. Untereinander unterscheiden sich beide Formen nur in physikalischer Hinsicht; ihr chemisches Verhalten ist identisch und besonders charakteristisch bei der Reduktion und Esterifizierung; in diesen Fällen nimmt die Säure kraft ihrer eigentümlichen Konstitution (Carboxylgruppe zwischen zwei o-Substituenten) eine Ausnahmestellung ein. Die Derivate der Säure (Ester und Salze) schließen sich im allgemeinen ihren Isomeren an.

Versuche, eine der vier Nitrotoluylsäuren unbekannter Struktur mit der von mir dargestellten zu identifizieren und damit deren Struktur nachzuweisen, hatten ein negatives Resultat.

II. Reduktionsprodukte.

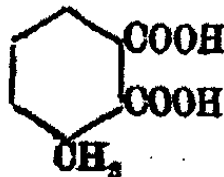
Der zweite Teil der Arbeit sollte zu den Reduktionsprodukten, den Amidoverbindungen, führen. Es mißlang jedoch, die versuchte Reduktion des Nitrotolunitrils 1,2,6 — wie später auseinandergesetzt werden soll — auszuführen; die Reduktion der Nitrotoluylsäure 1,2,6 dagegen ließ sich glatt durchführen, ohne daß jedoch die Isolierung der Amidotoluylsäure 1,2,6 möglich gewesen wäre, da sich dieselbe beim Konzentrieren der Lösung ihres Chlorhydrates in CO₂ und m-Toluidin zerlegt. Immerhin konnte die Existenz der gelösten Amidotoluylsäure durch Überführen in



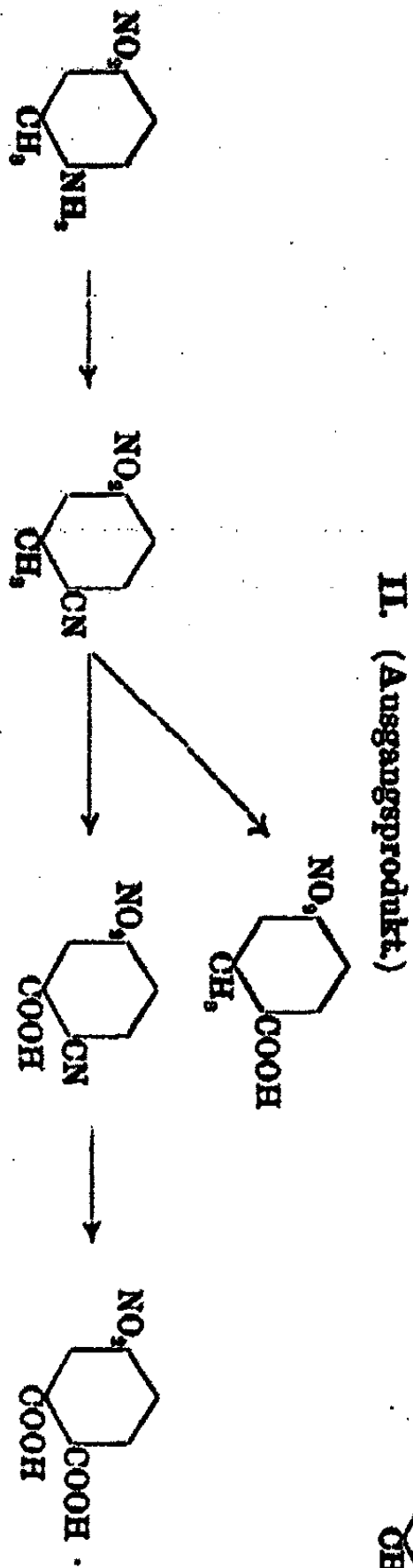
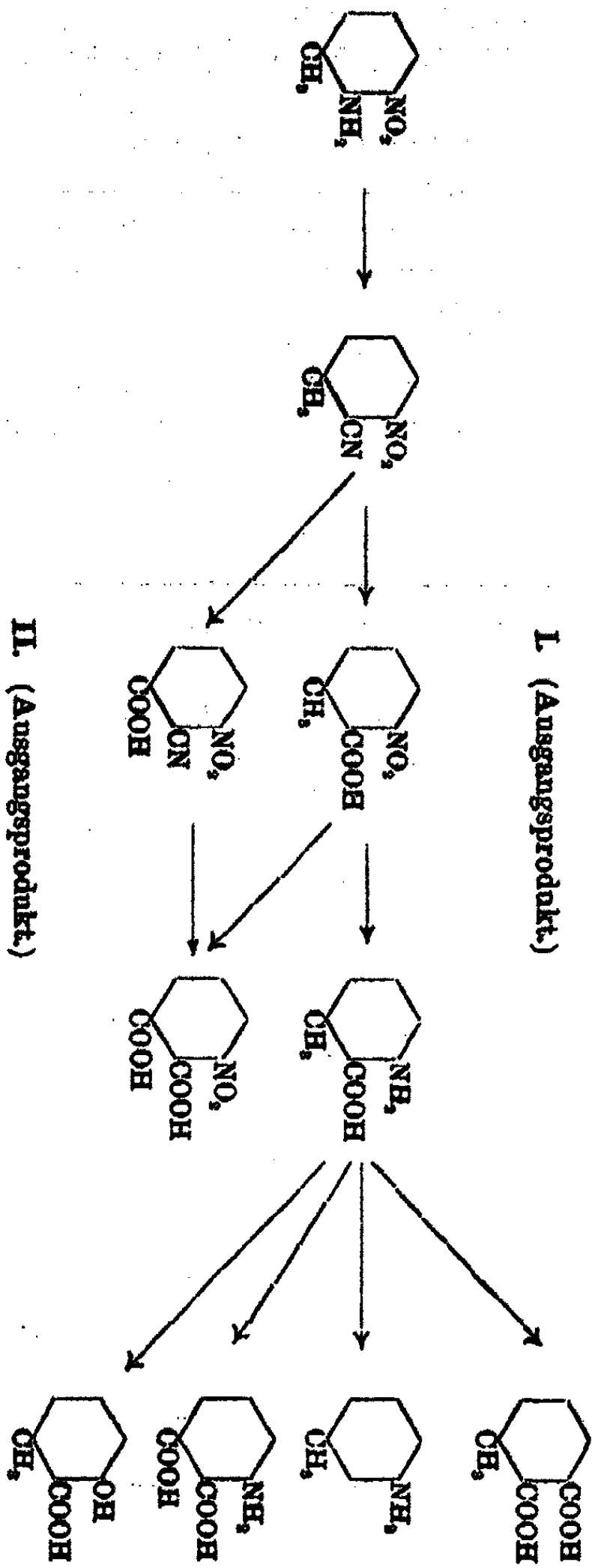
Oxytoluylsäure 1,2,6 (Diazotierung und Umkochen), in vic. Amido-o-phthalsäure,



(Oxydation), endlich in vic. Methyl-o-phthalsäure,



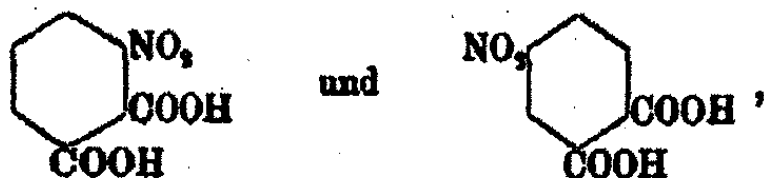
(Sandmeyersche Reaktion und Verseifung), nachgewiesen werden. Dadurch wurden auch die letztgenannten Säuren auf



Mayer: Über einige Nitroderivate der o-Toluylsäure. 141
 neuem Wege dargestellt und gleichzeitig die Konstitution der
 1,2,5-Derivate erhärtet.

III. Oxydationsprodukte.

Anschließend an die Nitrokörper wurde durch Oxydation
 der Methylgruppe — zweckmäßig mit KMnO_4 — aus beiden
 Nitrilen bzw. Säuren die Nitrophthalsäuren 1,2,5 und 1,2,5,



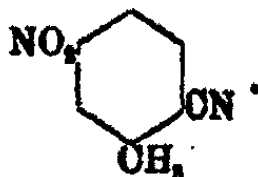
abgeschieden, eine ebenfalls neue Darstellungsweise dieser zwei
 Säuren und ein neuerlicher Konstitutionsnachweis. Die erstere
 wurde mit der u. a. von Miller untersuchten „ α -Nitrophthal-
 säure“¹⁾ identifiziert, die letztere deckte sich nach Herstellung
 und Verhalten mit der durch Nitrieren der Phtalsäure dar-
 stellbaren „ β -Nitrophthalsäure“.²⁾

Die vorstehende Tabelle (S. 140) möge eine klare Über-
 sicht der durchgeführten Operationen und der dargestellten
 bekannten und neuen Körper geben.

Bezüglich der angewendeten Nomenklatur sei bemerkt,
 daß durchaus die Methyl- oder die sie vertretende Carboxyl-
 gruppe den Platz 1 einnimmt; die Stelle 2 bezeichnet die
 Amido- oder die sie ersetzenden Cyan- oder Carboxylgruppen;
 die letzte Ziffer endlich (3 oder 5) gibt die Stellung der Nitro-
 oder der an ihren Platz getretenen Amido-, Cyan-, Carboxyl-
 und Hydroxylgruppen an.

Experimenteller Teil.

Herstellung des Nitrotolunitrils 1,2,5,



Ich ging hierbei, wie erwähnt, vom Nitrotoluidin 1,2,5 aus,
 das dem hiesigen Laboratorium von der Akt.-Ges. für Anilin-

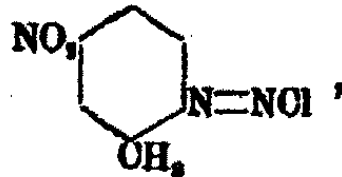
¹⁾ Ann. Chem. 208, 237.

²⁾ Ann. Chem. 208, 229.

142 Mayer: Über einige Nitroderivate der o-Toluylsäure.

fabrikation (Berlin) in freundlicher Weise zur Verfügung gestellt wurde und den in der Literatur angegebenen Schmelzpunkt von 128° besaß.

Es wurden zunächst 10 g Nitrotoluidin 1,2,5 in normaler Weise diazotiert und in der Siedehitze mit einer Kaliumkupfercyanidlösung in Reaktion gebracht; der gebildete schaumige Niederschlag wurde mehrmals mit kochend heißem Wasser extrahiert, worauf das Filtrat beim Erkalten gelbe Nadeln des Nitrils lieferte, die durch kalten Alkohol von der beigemengten, durch Verseifung gebildeten Nitrotoluylsäure 1,2,5 befreit werden mußten. Die Ausbeute war aber hierbei sehr gering und mußte deshalb folgendes modifiziertes Verfahren eingeschlagen werden: Es wurde der durch Suspension von 10 g Base in 140 ccm Wasser erhaltene, mit 12 ccm Salzsäure angesäuerte gelbgrüne Brei zum Sieden erhitzt und rasch abgekühlt, wodurch eine feinere Verteilung des Chlorhydrats erreicht wird. Hierauf wurde durch langsames Eintragen von 5 g Natriumnitrit in 82 g Wasser unter Eiskühlung und stetigem Schütteln diazotiert und die Lösung eine Stunde lang unter Turbinieren sich selbst überlassen; mäßiges Erwärmen auf 10° befördert die Diazotierung. Durch vorsichtiges Eingießen in eine aus 24 g Kupfersulfat und 26 g Cyankalium in 150 ccm Wasser bereitete, 70° warme Lösung von $K_2Cu_2(CN)_4$ wurde das Nitrodiazotoluolchlorid,



in das Nitril übergeführt. Der unter Stickstoffentwicklung erhaltene gelbrote Niederschlag wurde noch einige Zeit lang bei 60° kräftig geschüttelt, wobei er sich bald zusammenballt. Es ist darauf zu achten, daß während der ganzen Umsetzung die Temperatur 70° nicht übersteigt; denn bei 90° — 100° zersetzt sich das Nitril größtenteils unter Abscheidung eines braunen Niederschlages von $Cu(OH)_2$. Es dürfte bei der hohen Temperatur das Nitril zur Säure verseift werden¹⁾ und diese in ihr Kupfersalz übergehen, das sich hydrolytisch in der Hitze in

¹⁾ Substituierte Nitrile sind im allgemeinen immer leichter verseifbar als Benzonnitril.

$\text{Cu}(\text{OH})_2$ und freie Säure spaltet. Diese Annahme erklärt auch die geringe Ausbeute nach der gewöhnlichen Arbeitsweise.

In Berücksichtigung dieser Umstände wurde bei dem modifizierten Verfahren die Temperatur von 70° nicht überschritten. Infolgedessen wurde eine beträchtliche Menge des rohen Nitrils erhalten und dieses durch Waschen gereinigt. Das rote Filtrat wurde in der Kälte stehen gelassen, wobei sich nach 3—4 Stunden in ihm ein kleiner Teil des reinen Nitrils abscheidet. Die Hauptmenge wurde jedoch aus dem gelben Rohprodukt dargestellt: Dasselbe wurde durch Abpressen auf einem Tonteller, 24stündiges Liegen an der Luft und Evakuieren getrocknet. Ich versuchte nun aus dem gelben Pulver, das das Nitril gemengt mit Kupferverbindungen¹⁾ (Cu_2O_2 usw.) darstellt, nach den Angaben Niementowskis²⁾ das reine Nitril zu isolieren, doch scheiterte dieser Versuch an der Schwerlöslichkeit des Nitrils in Alkohol. Ebenso resultatlos verlief der Versuch, das Nitril mit Äther auszuschütteln oder in der Hitze zu extrahieren. Endlich bemühte ich mich, das Nitril durch Sublimation abzuscheiden und dieser Versuch³⁾ führte endlich zu einem günstigen Ergebnis. Das beigemengte Kupfersalz bleibt als dunkler Rückstand zurück, während sich das Nitril an den kalten Wandungen der Sublimationsvorrichtung teils in gelben Blättchen, teils in kleinen Nadeln kondensiert. Das nach Erkalten und Zerlegen der Apparatur von den Trichterwänden abgelöste Nitril erwies sich als vollkommen rein, kann aber noch aus heißem Alkohol umkrystallisiert werden.

Eigenschaften des Nitrotolunitrils 1,2,6.

Es bildet lange, silberglänzende, gelbe, feder- oder baumwollartig verfilzte Nadeln und schmilzt bei 118° — 115° zu einer gelbroten durchsichtigen Flüssigkeit; Erstarrungspunkt ca. 111° — 112° . Auf dem Platinblech rasch erhitzt, versprüht es und verbrennt mit leuchtender, stark rußender Flamme. Bei langsamem Erhitzen ist es sublimierbar. Mit Wasserdampf nur schwer destillierbar. Es ist unlöslich in kaltem Wasser,

¹⁾ Der Kupfergehalt des Produktes ist schon an der Flammenfärbung leicht zu erkennen.

²⁾ Dies. Journ. [2] 40, 4.

³⁾ Sandmeyer, Ber. 18, 1494.

144 Mayer: Über einige Nitroderivate der o-Toluylsäure.

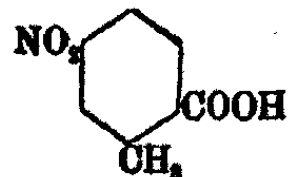
schwer löslich in heißem, leichter löslich in großen Mengen siedenden Wassers; etwas löslich in kaltem Alkohol, besser in heißem; leichter löslich in Äther, besonders in warmem; unlöslich in kaltem Petroläther, wenig löslich in heißem; schwer löslich in kaltem Eisessig, leichter in der Hitze; leicht löslich in Benzol, Chloroform und Aceton; in kaltem OS_2 mäßig, in heißem leicht löslich. Von konzentrierter H_2SO_4 wird es mit brauner Farbe gelöst.

- I. 0,1927 g gaben 0,4172 g CO_2 und 0,0661 g H_2O .
 0,1875 g gaben 28,8 com N bei 18° und 748 mm.
 II. 0,2248 g gaben 0,4876 g CO_2 und 0,0761 g H_2O .
 0,1748 g gaben 26,7 com N bei 17° und 750 mm.

	Berechnet:	Gefunden:	
		I.	II.
C	59,28	59,04	59,16 %
H	8,78	8,84	8,79 "
N	17,99	17,4	17,45 "

Bei der Darstellung des Nitrils liegt die größte Schwierigkeit in der möglichst vollständigen Diazotierung der Base; diese kann zwar durch längeres Stehen in der Kälte befördert werden, bleibt jedoch immer unvollständig; der Grund hierfür liegt zum Teil in der Schwerlöslichkeit des Chlorhydrats, zum Teil darin, daß sich die Base wegen ihrer schwach basischen Eigenschaften nur schwierig mit Säuren verbindet; daß aber die unveränderte Base, die ja auch in kochendem Wasser sich sehr schwer auflöst, in der Kälte trotz feinsten Verteilung durch die salpetrige Säure schwer angegriffen wird, ist leicht erklärlich. Allerdings ist die Base in Alkohol leicht löslich und man könnte die Diazotierung in saurer alkoholischer Lösung für vorteilhafter halten; dieser Weg konnte aber deshalb nicht beschritten werden, weil der entstehende Diazokörper durch Alkohol nahezu vollständig aus der Lösung gefällt wird. Der gefällte Diazokörper hätte aber dann mit Kupfercyanür nur träge und unter großen Materialverlusten reagiert.

Herstellung der Nitrotoluylsäure 1,2,6,



Die Verbrennung des Nitrils erwies nur die Summenformel desselben: $\text{C}_8\text{H}_9\text{N}_2\text{O}_2$. Zur Erkennung seiner Kon-

stitution war es somit wichtig, das Nitril zur Säure zu verseifen. Die Verseifung wurde durch halb- bis einstündiges Kochen des rohen Nitrils mit starker Natronlauge am Rückflußkühler vorgenommen. Nach Verschwinden des NH_3 -Geruches ist die Operation beendet. In der Regel ist dieser Punkt nach einer halben Stunde erreicht; nach einer Stunde ist man völlig sicher, das ganze Nitril verseift zu haben. Man läßt dann erkalten, verdünnt mit dem gleichen Volumen Wasser, filtriert vom zurückbleibenden $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ab und neutralisiert unter guter Kühlung das Filtrat durch tropfenweisen Zusatz von konzentrierter Salzsäure. Sobald die Flüssigkeit sauer wird, fallen aus der Lösung lange, glänzende Nadeln der γ -Nitrotoluylsäure aus, die nach Filtration und Waschen aus heißem Wasser umkrystallisiert und über H_2SO_4 getrocknet wurden. Ausbeute ca. 80% der Theorie. — Der Schmelzpunkt der Krystalle wurde bei 151° gefunden (Literaturangabe 152°); auch im übrigen zeigt die Säure die in der Literatur¹⁾ angegebenen Eigenschaften; sie ist leicht löslich in Alkohol und heißem Wasser, schwer löslich in kaltem H_2O und besitzt ein leicht lösliches Baryumsalz. Somit erscheint die Identität der von mir erhaltenen Säure und der „ γ -Nitrotoluylsäure 1,2,5“ der Literatur bewiesen und daher auch die Annahme der Konstitution des Nitrils gerechtfertigt. Die „ γ -Nitrotoluylsäure“ wurde bis jetzt nur durch 48stündiges Kochen des 4-Nitro-1,2-Xylols mit verdünnter HNO_3 dargestellt, wobei aber gleichzeitig die isomere „ α “-Säure entsteht, von der durch mechanisches Auslesen der Baryumsalze getrennt wurde; beim Nitrieren der o-Toluylsäure bildet sich die γ -Säure nicht, sondern nach Jacobsen nur die α - und β -Säuren (1,2,4 und 1,2,6). — Es ist daher durch die beschriebene Methode eine neue Darstellungsweise der „ γ -Säure“ gegeben, die vor der oben erwähnten den Vorteil hat, daß sie die gewünschte Säure frei von Isomeren liefert, so daß keine Trennungsoperationen erforderlich sind.

- I. 0,1854 g gaben 0,8592 g CO_2 und 0,0688 g H_2O .
 0,8245 g gaben 22,15 ccm N bei 17° und 751 mm.
 II. 0,2170 g gaben 0,4210 g CO_2 und 0,0772 g H_2O .
 0,8617 g gaben 24,95 ccm N bei 17° und 752 mm.

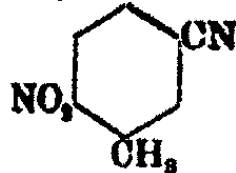
¹⁾ Ber. 17, 162.

	Berechnet:	Gefunden:	
		I.	II.
C	58,02	52,84	52,91 %
H	8,90	8,85	8,98 „
N	7,74	7,8	7,9 „

Reduktion des Nitrotolunitrils 1,2,6.

Durch diese Reduktion war beabsichtigt, das neue Amidotolunitril 1,2,6 herzustellen. Ich verwendete zur Reduktion das rohe mit Cu_2O_y gemengte Nitril; dasselbe wurde mit granuliertem Zinn und konzentriertem HCl gemischt, einige Zeit lang sich selbst überlassen, hierauf schwach auf dem Wasserbad bis zur Beendigung der Reaktion erwärmt. Nun wurde mit kaltem Wasser verdünnt, abgekühlt und vom überschüssigen Zinn und Kupferverunreinigungen abfiltriert. Das klare Filtrat wurde in der Wärme mit Schwefelwasserstoff gesättigt und nach Erkalten abermals filtriert. Das Filtrat sollte nun auf Zusatz von Lauge das Amin ergeben; es fielen jedoch nur geringe Mengen eines weißen Niederschlages aus und auch das Ausäthern der Lösung lieferte keine besseren Ergebnisse. Beim Eindampfen der Lösung zur Trockene hinterblieb größtenteils Chorkalium. Es wurden noch eine Reihe anderer Reduktionsmethoden angewendet ($\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{S}$, $\text{Zn} + \text{HCl}$, $\text{SnCl}_2 + \text{HCl}$, Zinkstaub + OH_2COOH), doch alle mit dem gleichen unbefriedigenden Resultat.

Die Tatsache, daß sich das Nitronitril nicht zum entsprechenden Amidkörper reduzieren ließ, kam nicht überraschend, denn solche Nitrile, in denen Nitro- und Cyangruppe zueinander in p-Stellung stehen und dazwischen eine Methylgruppe liegt, gibt es nur zwei: 1. Das von mir gewonnene Nitril 1,2,6 und 2. das von Beilstein und Kreuzler²⁾ studierte Nitrotolunitril 1,2,6,



Es war vorauszusehen, daß beide Körper bei der Reduktion

¹⁾ Die beigemengten Kupferverbindungen bleiben teils unlöslich zurück, teils werden sie durch H_2S mitgefällt.

²⁾ Ann. Chem. 144, 175.

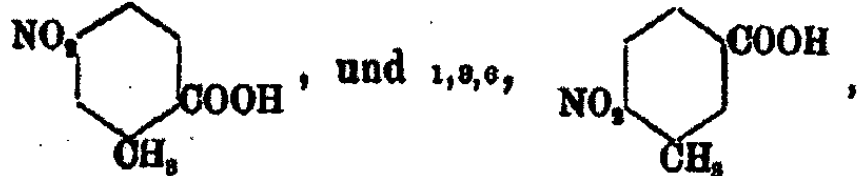
ähnliches Verhalten zeigen würden und diese Vermutung hat sich auch bestätigt. Beilstein und Kreuzler geben nämlich vom 1,3,6-Nitril an, daß durch Reduktion, die sie mittels Schwefelwasserstoff und NH_3 vornahmen, die entsprechende Aminbase nicht zu erhalten war, sondern nur ein um 1 Mol. H_2O reicherer Körper, isomer mit dem zugehörigen Säureamid und mit dem Hydrat des Amidokörpers. Das Amidotolunitril 1,3,6 selbst war auch ihrerseits nicht zu erzielen und ist auch, soviel mir bekannt, bis heute nicht dargestellt worden.

Ein analoges Verhalten zeigte nun auch das Nitrotolunitril 1,3,6 in meinem Falle: Auch bei diesem war das Amidonitril nicht isolierbar, dagegen schien die geringfügige Menge des weißen Niederschlages ebenfalls ein Körper der Summenformel $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}$ zu sein, also isomer mit dem von Beilstein und Kreuzler erhaltenen Reduktionsprodukt.

Wahrscheinlicher Reaktionsverlauf:



Die beiden besprochenen Erscheinungen halte ich für ein interessantes Beispiel von „sterischer Behinderung“. Offenbar hindert nämlich die Cyangruppe, wenn sie in p-Stellung zur Nitrogruppe steht, die Reduktion der letzteren. Dagegen ist die Carboxylgruppe, wenn sie an Stelle der Cyangruppe eintritt, indifferent, denn die Nitrotoluylsäuren 1,3,6,



lassen sich glatt durch Zinn und Salzsäure zur entsprechenden Amidosäure reduzieren.¹⁾ Merkwürdigerweise ist aber das p-Nitrobenzonitril leicht der Reduktion zugänglich, so daß zur sterischen Behinderung der Reduktion nicht nur die p-Stellung der Nitro- zur Cyangruppe nötig ist, sondern auch zwischen beiden eine Methylgruppe (oder wahrscheinlich eine beliebige Alkylgruppe) sich befinden muß; für diese Methyl- oder Alkyl-

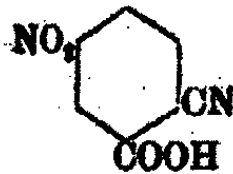
¹⁾ Ber. 17, 164 und Ann. Chem. 144, 177.

148 Mayer: Über einige Nitroderivate der o-Tolnylsäure.

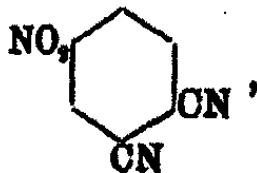
gruppe ist es aber dann gleichgültig, welchen der zwei möglichen Plätze sie zwischen Nitro- und Cyangruppe einnimmt.

Oxydation des Nitrotolunitrils 1,2,6.

Es war beabsichtigt, durch Oxydation des Nitrils zuerst zu einem neuen Körper der Formel



überzugehen und durch Verseifung desselben die bereits bekannte 5, (4)-Nitro-o-Phtalsäure („ β -Nitrophtalsäure“) nach einer neuen Methode zu gewinnen. Es muß jedoch bemerkt werden, daß es zwar gelang, die Operation im allgemeinen durchzuführen und die gewünschte Nitrophtalsäure zu isolieren, daß jedoch die Abscheidung des neuen Zwischenproduktes, eines „Halbnitriles“ der „ β -Nitrophtalsäure“ oder einer m-Nitro-o-Cyanbenzoesäure, an ihrer außerordentlich leichten Verseifbarkeit gescheitert ist; dieses Halbnitril, das eine Mittelstellung zwischen dem eigentlichen Nitril,



und der β -Nitrophtalsäure einnimmt, ist ein sehr labiler Körper, der stets großes Bestreben zeigt, in die Säure überzugehen.

Zur Oxydation kamen für mich nur wenige Mittel in Betracht: Verdünnte Salpetersäure (1:3) mußte von vornherein wegen ihrer sauren Eigenschaften, die die Verseifung zu sehr begünstigt hätten, ausgeschaltet werden. $K_2Cr_2O_7$ und H_2SO_4 hätten aber ebenfalls die Cyangruppe sofort angegriffen. Es blieb deshalb nur $KMnO_4$ übrig, das ich in verschiedenen Lösungen anzuwenden versuchte, speziell in neutraler; da sich aber hierbei freies Alkali entwickelt, so mußten naturgemäß die Bemühungen zur Isolierung des Zwischenproduktes erfolglos bleiben. Um das freie Alkali zu binden und die Lösung dauernd neutral zu gestalten, wurde schon früher (zur Oxydation von Acet-o-Toluid zwecks Herstellung der Acetyl-anthranilsäure¹⁾) die $KMnO_4$ -Oxydation mit reinem Wasser

¹⁾ D.R.P. Nr. 94629.

unter Zusatz von $MgSO_4$ angewendet, welches Verfahren sich jedoch in meinem Falle nicht bewährte.¹⁾ Auch der Zusatz gewisser indifferenten Salze (KOI , K_2SO_4), die das Ausgangsprodukt schwerer löslich machen sollen, damit es in erster Linie oxydiert und erst in zweiter verseift wird, ließ ein günstigeres Ergebnis nicht erzielen. Da endlich eine Anwendung von $KMnO_4$ in alkalischer oder saurer Lösung aussichtslos war, verzichtete ich überhaupt auf die Darstellung des Halbnitrils und begnügte mich mit dem oxydativen Übergang zur m-Nitro-o-Phtalsäure, was eine neue Herstellungsweise dieser Säure bedeutet.

Zu diesem Zweck ging ich von ca. 8 g Nitrotolunitril aus, das mit einer Lösung von 2 g $NaOH$ in 150 ccm Wasser versetzt, zum Sieden erhitzt und hierauf mit einer Lösung von 10 g $KMnO_4$ in 200 ccm Wasser bis zu einem geringen Überschuß an $KMnO_4$ oxydiert wurde. Der Überschuß an $KMnO_4$ wurde durch Alkoholzusatz bis zum Farbloswerden der Lösung entfernt und nach Absitzen vom abgeschiedenen Braunstein abfiltriert. Der Rückstand von MnO_2 wurde mit heißem Wasser nachgewaschen, die Waschwässer mit dem Hauptfiltrat vereinigt und auf dem Wasserbad stark eingeeengt. Nach erfolgtem Erkalten wurde die konzentrierte Lösung mit konzentriertem HCl angesäuert und die freie, gelöste Säure mit Äther ausgezogen. Beim Verdunsten des Äthers hinterblieben schwach gelbe, warzenförmig vereinigte, mikroskopisch kleine Nadeln der Nitrophtalsäure, die an der Luft bald verwittern und farblos werden.

Die Säure wurde durch ihren Schmelzpunkt, der bei 162° (Literaturangabe 161°) im wasserfreien Zustand²⁾ gefunden wurde, ferner durch ihre Leichtlöslichkeit in Wasser, Alkohol, Äther und Aceton, ihre Unlöslichkeit in Chloroform, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Petroläther, sowie durch ihre schwer löslichen Baryum- und Silbersalze, endlich durch ihr wasserlösliches, aber alkoholunlösliches Kaliumsalz identifiziert. Überdies wurde die Säure der Reduktion mit $Sn + HCl$ unterworfen

¹⁾ Wahrscheinlich wird das Halbnitril auch schon von kochendem Wasser angegriffen.

²⁾ Sie krystallisiert mit 1 Mol. Wasser.

150 Mayer: Über einige Nitroderivate der o-Toluylsäure.
 und hierbei — übereinstimmend mit älteren Angaben — unter
 CO₂-Abspaltung m-Amidobenzoësäure vom Schmp. 173°
 isoliert.

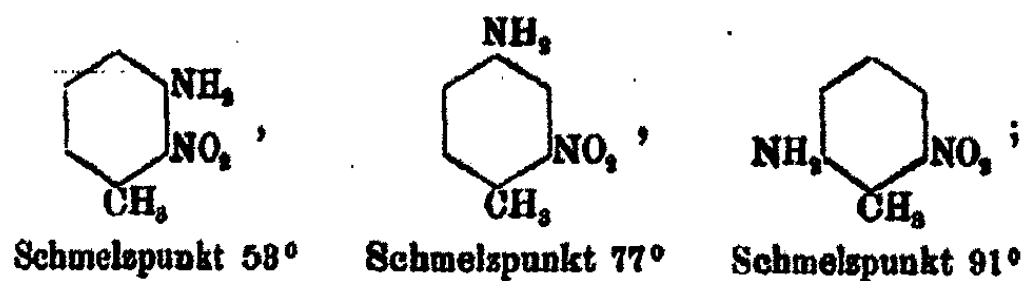
Analyse der Nitrophtalsäure.

- I. 0,2098 g gaben 0,8479 g CO₂ und 0,0420 g H₂O.
 0,8049 g gaben 18,15 ccm N bei 16° und 746 mm.
 II. 0,1974 g gaben 0,8285 g CO₂ und 0,0406 g H₂O.
 0,2868 g gaben 18,95 ccm N bei 17° und 746 mm.

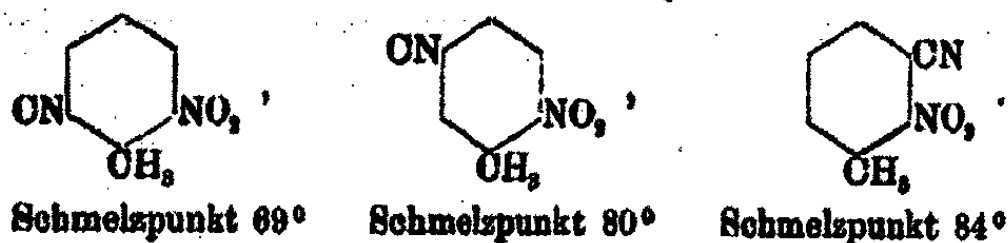
	Berechnet:	Gefunden:	
		I.	II.
C	45,49	45,22	45,88 %
H	2,89	2,24	2,80 „
N	6,84	6,8	6,7 „

Durch das beschriebene Verfahren ist nicht nur abermals
 ein Beweis der Konstitution des Nitrotolunitrils 1,4,5 ge-
 geben, sondern auch ein neuer, zweckmäßiger Gang zur Dar-
 stellung der m-Nitro-o-Phtalsäure gefunden; die letztere
 wurde bis jetzt durch Nitrierung der Phtalsäure, aus p-Nitro-
 phtalid durch KMnO₄, aus Nitro-β-Hydrindon dargestellt,
 wobei oft von der isomeren, beigemengten v-Nitro-o-Phtal-
 säure getrennt werden mußte. Der neue Weg liefert dagegen
 die Säure rein und frei von jeder Isomeren.

Vergleicht man die Schmelzpunkte der 10 möglichen
 Nitrotoluidine einerseits und die der nun bekannten 8 von
 ihnen abgeleiteten Nitrile andererseits, so ergibt sich hierbei
 hinsichtlich der Abhängigkeit des Schmelzpunktes von der
 chemischen Konstitution eine interessante Gesetzmäßigkeit. —
 Es zeigt sich nämlich, daß die drei niedersten Schmelz-
 punkte sowohl in der Reihe der Basen, als auch in der der
 bekannten Nitrile von solchen Körpern eingenommen werden,
 in denen die Nitro- zur Methylgruppe in o-Stellung steht.
 Es sind dies in der Reihe der Basen die Körper:



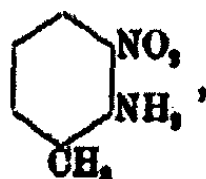
und in der Reihe der Nitrile die Körper:



Ob zwar in dieser Regel Ausnahmen existieren, so daß sie nur den Charakter eines aus Analogien abgeleiteten Wahrscheinlichkeitsschlusses haben kann, soll dennoch späterhin ihre Anwendbarkeit in der Reihe der Nitrile an einem konkreten Beispiel bewiesen werden.

Herstellung des Nitrotolunitrils 1,2,3.

Analog wie bei dem geschilderten isomeren Körper wurde als Ausgangsprodukt das Nitrotoluidin 1,2,3



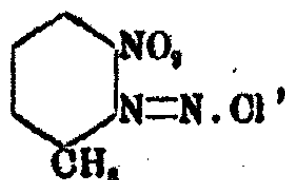
vom Schmp. 97° benützt, das dem hiesigen Laboratorium gleichfalls in entgegenkommender Weise von der Akt.-Ges. f. Anilin-Fabrikation beigelegt wurde.

Die Diazotierung der Base bereitete wiederum einige Schwierigkeiten. Ich habe mir hier die ziemlich große Löslichkeit der Base in Eisessig zunutze gemacht; allerdings durfte dabei nicht Natriumnitritlösung verwendet werden, sondern es muß zur Diazotierung festes feingepulvertes NaNO_2 benutzt werden; da aber aus diesem durch Eisessig allein nur sehr träge HNO_2 entwickelt wird, habe ich der Lösung der Base noch einige Kubikzentimeter HCl zugefügt.

10 g fein vermahlene Nitrotoluidine wurden in einem Überschuß von Eisessig in Lösung gebracht; da meist ein geringer Rest unlöslich bleibt, empfiehlt sich gelindes Erwärmen und nachfolgendes rasches Abkühlen in kaltem Wasser. Die nun klare, rote Lösung wurde durch Zusatz von 10 ccm Salzsäure (spez. Gew. 1,2) salzsauer gemacht und auf 0° abgekühlt. Andererseits wurden 5 g NaNO_2 in der Reibschale feinst zerrieben und messerspitzenweise in die kalte Lösung eingetragen; dabei ist auf ständiges Rühren und Schütteln zu sehen. Der

152 Mayer: Über einige Nitroderivate der o-Toluylsäure.

entstehende Diazokörper ist schwer löslich, die Lösung trübt sich daher, wird aber mit fortschreitender Diazotierung immer heller, indem sich eine milchige Trübung bildet. Man erhält schließlich eine hellgelbe Suspension mit Abscheidung einzelner weißer Flocken. Die zur Einführung der Cyangruppe notwendige Kaliumkupfercyanürlösung wurde in der früher beschriebenen Weise erhalten. Die nach Auflösung des $\text{Cu}_2(\text{ON})_2$ klare, dunkelrote Lösung wurde am Wasserbad auf 80° erhitzt und die eiskalte Suspension des Nitrodiazotoluolchlorids $1,2,3$,



in kleinen Portionen unter stetem Schwenken zugefügt. — Der anfangs gebildete braunrote Schaum fällt rasch in sich zusammen und schon nach kurzer Zeit scheidet sich unter stürmischer Stickstoffentwicklung und heftiger Reaktion das rohe Nitril ab, teils in Form eines feinpulverigen glitzernden Niederschlags am Boden, teils in zusammengeballten an der Oberfläche schwimmenden Klumpen. Das Eintragen des Diazokörpers soll mindestens eine halbe Stunde lang in Anspruch nehmen und die Temperatur dabei keinesfalls 80° übersteigen. Die erhaltene trübe, undurchsichtige Flüssigkeit wurde eine halbe Stunde lang gelinde am Wasserbad erwärmt, dann langsam abgekühlt und zwölf Stunden lang in der Kälte sich selbst überlassen. Hernach resultiert eine klare gelbgrüne Lösung, in der sich das Nitril als feinkörniger Schlamm zu Boden gesetzt hat; dasselbe wurde abfiltriert, gewaschen, trocken gesaugt und über H_2SO_4 getrocknet. Das Rohprodukt bildet sodann ein feines gelbgrünes Pulver; dieses setzt sich zum Teil aus reinem Nitril, zum Teil aus Cu_2Cy_2 usw. zusammen. Zur Reinigung wurde — analog wie beim isomeren Körper —, nachdem Versuche der Umkrystallisation aus heißem Wasser, Extraktion mit Alkohol und Äther infolge der innigen Verbindung des Nitrils mit Cu_2Cy_2 wegen zu großer Substanzverluste gescheitert waren, das früher angegebene Sublimationsverfahren benutzt. Gesamtausbeute an Nitril: ca. 60% der theoretischen.

- I. 0,2448 g gaben 0,5286 g CO₂ und 0,08406 g H₂O.
 0,1588 g gaben 24,55 com N bei 18° und 747 mm.
 II. 0,1762 g gaben 0,8818 g CO₂ und 0,0616 g H₂O.
 0,1720 g gaben 26,45 com N bei 18° und 748 mm.

	Berechnet:	Gefunden:	
		I.	II.
C	59,28	59,01	59,10 %
H	8,78	8,85	8,91 „
N	17,29	17,5	17,4 „

Eigenschaften.

Das Nitril kann aus heißem Alkohol umkrystallisiert werden und ist in seinem Verhalten dem isomeren 1:2:5-Körper sehr ähnlich. — Es bildet seidenglänzende, gelbe, verzweigte Nadelchen und schmilzt bei 89°—91° zu einer klaren gelben Flüssigkeit; der Erstarrungspunkt liegt bei 86°—87°. Schnell erhitzt, verpufft es und verbrennt mit leuchtender, rußender Flamme; vorsichtig erwärmt ist es sublimierbar. — Mit Wasserdämpfen ist es teilweise flüchtig. Es ist sehr wenig löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser; kaum löslich in kaltem Alkohol, leichter in warmem; ziemlich leicht löslich in Äther; äußerst leicht löslich in Aceton, schon in der Kälte; unlöslich in kaltem Petroläther, auch in heißem nicht viel leichter; löslich in Eisessig, sehr leicht in der Wärme; wenig löslich in kaltem OS₂, ziemlich leicht in heißem; endlich leicht löslich in Benzol und Chloroform. Von konzentrierter H₂SO₄ wird es mit brauner Farbe gelöst, die Farbe verdunkelt sich beim Erhitzen.

Ich habe früher den Wahrscheinlichkeitschluß abgeleitet, daß diejenigen Nitrile, in denen Methyl- und Nitrogruppe in o-Stellung stehen, die niedersten Schmelzpunkte in ihrer Reihe aufweisen; damals war mir wohl der Schmelzpunkt des 1,2,5-Nitrils, nicht aber der des 1,2,3-Nitrils bekannt. Es ließ sich daher voraussehen, daß der Schmelzpunkt des letzteren, in dem Methyl- und Nitrogruppe zueinander in m-Stellung stehen, nicht zu den niedersten zählen würde, d. h. daß er höher liegen würde, als der höchste der Körper mit Methyl- und Nitrogruppe in o-Stellung, d. i. 84°. — Diese Voraussage hat sich bewahrheitet, denn der fragliche Schmelzpunkt war

154 Mayer: Über einige Nitroderivate der o-Toluylsäure.

90°; in voller Übereinstimmung mit dem Gesagten hat auch das 1,2,5-Nitril, in dem ebenfalls Methyl- und Nitrogruppe in m-Stellung zueinander stehen, einen höheren Schmelzpunkt als 84°, nämlich 114°. In diesen beiden Fällen hat sich also die angeführte Regel bestätigt. Somit läßt sich auch mit einiger Wahrscheinlichkeit die Voraussage wagen, daß der Schmelzpunkt des noch unbekanntes 1,2,5-Nitrotolunitrils (sym.) gleichfalls höher sein wird als 84°. In Berücksichtigung der vorhandenen Ausnahmen jedoch kann die abgeleitete Regel nicht als Gesetz, sondern nur als Wahrscheinlichkeitsschluß, der auf Analogien fußt, angesehen werden.

Ferner habe ich gefunden, daß diejenigen Nitrotolunitrile, in denen Cyan- und Nitrogruppe in o-Stellung zueinander stehen, die mittleren Schmelzpunkte in der Reihe der Isomeren einnehmen, während diejenigen Nitrile, in denen NO₂- und CN-Gruppe zueinander wie 1:3 und 1:4 stehen, sowohl die höchsten als auch die tiefsten Schmelzpunkte besitzen. In der Reihe der Basen, der Nitrotoluidine, existiert, soviel mir bekannt, keine ähnliche Regelmäßigkeit, jedoch haben diejenigen Basen, in denen Nitro- und Amidogruppe in p-Stellung stehen, die höchsten Schmelzpunkte in ihrer Reihe, was ein teilweises Analogon zum oben Angeführten bedeutet.

Vergleicht man schließlich die Differenz der Schmelzpunkte zwischen den Nitrotoluidinen und den entsprechenden Nitrilen, so ergibt sich, daß diejenigen Nitrile und Basen, in denen Methyl- und Nitrogruppe zueinander in o-Stellung stehen, die größten Differenzen in ihren Schmelzpunkten aufweisen. Ordnet man ferner Nitrile und Basen so nebeneinander, daß dasjenige Paar, in dem das Nitril die Base im Schmelzpunkt am weitesten übertrifft, das erste Glied, dasjenige Paar, in dem der Schmelzpunkt der Base den des Nitrils am weitesten übertrifft, das letzte Glied, alle übrigen Paare aber arithmetrisch geordnete Zwischenglieder der Reihe bilden, so findet man, daß diejenigen Körper, Basen sowohl als Nitrile, in denen Nitro- und Methylgruppe in o-Stellung stehen, die Anfangsglieder (zwei ersten) und Endglieder (zwei letzten) in dieser Reihe bilden.

Zusammenfassend kann aus obigen Tatsachen der Schluß gezogen werden, daß in bezug auf die Abhängigkeit des Schmelzpunktes von der Konstitution die Stellung der Methyl- und

Nitrogruppe zueinander eine wichtige Rolle spielt; insbesondere im Verhältnis 1:2 (ortho) beeinflußt sie die Schmelzpunktregelmäßigkeiten in charakteristischer Weise.

Beziehungen zwischen Farbe und Konstitution der Nitrotolunitrile.

Indem ich mich bemühte, bei den neu hergestellten Körpern durch Vergleiche mit den bereits bekannten den Zusammenhang zwischen ihren physikalischen Eigenschaften und ihrer Konstitution zu untersuchen, gelang es mir, einigen Einfluß des chemischen Baues auf ihre Farbe zu erkennen. Vergleicht man nämlich die Farben aller bis jetzt bekannten Nitrotolunitrile, so ergibt sich folgende Tabell:

Gelb gefärbt sind	1, 2, 3; 1, 2, 5; 1, 4, 2; 1, 4, 3;
dagegen farblos (weiß)	1, 2, 4; 1, 2, 6; 1, 3, 2; 1, 3, 4; 1, 3, 6.

Daraus resultieren folgende Feststellungen:

I. Hinsichtlich der gegenseitigen Stellung der Methyl- und Cyangruppe: a) alle Körper mit m-Stellung dieser beiden Gruppen untereinander sind weiß; b) alle Körper mit p-Stellung der zwei Gruppen sind gelb; c) alle Körper mit o-Stellung können sowohl weiß als auch gelb sein.

II. Hinsichtlich der Stellung der Methyl- zur Nitrogruppe: a) Die Körper mit m-Stellung dieser beiden Gruppen sind gelb; b) die mit p-Stellung sind weiß; c) die [mit o-Stellung sind meist — mit Ausnahmen — weiß.

III. Hinsichtlich der Stellung der Cyan- und Nitrogruppe läßt sich keine Regelmäßigkeit konstatieren; ist diese Stellung 1:3 (meta), so sind aber die Körper meist farblos.

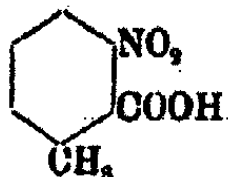
In allen Fällen üben in der Regel die m- und-p-Stellung entscheidenden Einfluß auf die Farbe aus, weniger dagegen die o-Stellung; diese Regelmäßigkeiten gelten nur für die Reihe der isomeren Nitrotolunitrile. Aus ihnen die Farbe des noch unbekanntes sym. 1,3,5-Nitrils voranzusagen, ist schwierig, weil sich gerade in diesem Körper — dem einzigen — die Regeln widersprechen; aller Wahrscheinlichkeit nach aber dürfte er schwachgelb sein.

Berücksichtigt man nun, daß die Nitrogruppe als chromophore den größten Einfluß auf die Farbe ausübt, so läßt sich

156 Mayer: Über einige Nitroderivate der o-Toluylsäure.

für die Farbe der Nitrile noch folgende Regel geben: „Steht die Nitrogruppe in m-Stellung zur Methylgruppe, so ist der Körper gelb; steht sie in p-Stellung, so ist er farblos; und steht sie in o-Stellung, so ist er gewöhnlich — nicht immer — farblos.“ In Ermangelung der Existenz einer auxochromen Amido- oder Hydroxylgruppe vermag die Nitrogruppe allein nur eine schwache, gelbe Färbung hervorzubringen und auch nur dann, wenn sie in m-Stellung zur Methylgruppe steht: eine kräftige, intensive Färbung (wie bei den Nitrotoluidinen) ermöglicht die Nitrogruppe in Abwesenheit der Amidogruppe in keinem Falle.

Herstellung der Nitrotoluylsäure 1,2,3,



Diese Säure ist die einzige der zehn möglichen Isomeren, die noch nicht dargestellt wurde. Ich erhielt sie durch Verseifung des beschriebenen Nitrotolunitrils 1,2,3. Die Verseifung wurde in zwei verschiedenen Arten durchgeführt: in saurer und in alkalischer Lösung.

Verseifung in saurer Lösung: ca. 3 g rohes Nitril wurden in einem mit Rückflußkühler versehenen Rundkolben auf einem Sandbad mit der fünf- bis sechsfachen Menge einer aus gleichen Teilen Hydrat und Wasser bestehenden Schwefelsäure gekocht und dieses Kochen so lange fortgesetzt, bis sich nach vollständiger Lösung des Nitrils (beigemengte Kupferverbindungen gehen gleichfalls in Lösung) kleine Krystalle der Säure abzuscheiden beginnen, was gewöhnlich nach 1—2 Stunden erreicht ist. Man läßt dann erkalten, wobei die Krystallisation zunimmt, filtriert die Säure ab und wäscht sie mit Alkohol und wenig Äther, bis sie vollkommen farblos geworden ist; hernach wird sie im Vakuum getrocknet. — Ausbeute 80% der Theorie.

Verseifung in alkalischer Lösung ist der sauren Verseifung vorzuziehen. — Das rohe Nitril wurde 1—2 Stunden lang am Rückflußkühler mit konzentrierter, wäßriger Kalilauge gekocht; die Säure erscheint dann in Form ihres Kalisalzes in Lösung, während CuO zurückbleibt. Sobald der

Geruch nach Ammoniak verschwunden ist, läßt man erkalten, verdünnt mit dem gleichen Volumen Wasser und filtriert von CuO ab. Das klare Filtrat wird zunächst unter Kühlung durch tropfenweisen Zusatz von konzentrierter Salzsäure genau neutralisiert, und dann durch HCl im möglichst geringen Überschuß die Säure in Freiheit gesetzt. Sie fällt nach einiger Zeit in Form von feinen, glitzernden, farblosen Nadeln zu Boden¹⁾, wird trocken gesaugt, mit Alkohol und wenig Äther gewaschen und über H₂SO₄ getrocknet. Das Filtrat scheidet bei längerem Stehen in der Kälte noch beträchtliche Mengen der Säure ab, die mit der Hauptmenge vereinigt wurden. Ausbeute 80% der theoretischen.

Wird die Lösung, die das Kaliumsalz der Säure enthält, statt, wie oben angegeben, möglichst schwach gesäuert, mit konzentrierter Salzsäure kräftig übersättigt, so kann es vorkommen, daß neben der Säure auch Chlorkalium ausfällt. Wenn das Volumen der gesamten zugesetzten Salzsäure, einschließlich der zum Neutralisieren nötigen, das ursprüngliche Volumen der Flüssigkeit übersteigt, so mengen sich den Krystallen der Säure auch solche des KCl bei; ein solches Krystallgemisch läßt unter dem Mikroskop die Nadeln der Säure von den Würfeln des Chlorkaliums unterscheiden. Aus diesem Gemisch kann man die Säure mittels siedenden Alkohols oder heißen Äthers extrahieren. Das Ausäthern der sauren Lösung verläuft ohne Erfolg und ergibt nur braune, unangenehm riechende, beim Erkalten erstarrende harzige Produkte. Völlig frei von KCl erhält man die Säure, wenn man ihre Ausfällung statt mit konzentrierter mit verdünnter Salzsäure vornimmt; die Abscheidung der Säure dauert aber in diesem Falle 48 Stunden.

Zum Nachweis der Konstitution der Säure wurde sie einerseits mit Kalk der trockenen Destillation unterworfen, andererseits mit konzentrierter HCl im Druckrohr auf 200° erhitzt; in beiden Fällen zerlegte sich die Säure unter Abspaltung von CO₂, während m-Nitrotoluol (Schmp. 16°, Siedepunkt 280°) zurückblieb; dasselbe wurde durch Reduktion in

¹⁾ Die Fällung ist unvollständig wegen der teilweisen Löslichkeit der Säure in H₂O. Das vorhandene KCl scheint aber zum Teil ausfällend zu wirken.

m-Toluidin (Siedepunkt 208°) umgewandelt und dieses durch Herstellung des Acetylderivates (Schmp. 65°) identifiziert.

Eigenschaften der Säure: Sie krystallisiert aus siedendem Alkohol in farblosen, seidenglänzenden Nadeln, die bei sehr vorsichtigem Erwärmen bei hoher Temperatur sublimieren, ohne vorher zu schmelzen; rasch erhitzt, versprüht sie lebhaft. Der Schmelzpunkt ist nicht genau bestimmbar, da die Säure bei langsamem Erwärmen, ohne zu schmelzen, sich verflüchtigt, bei rascherem Erhitzen sich aber noch vor dem Schmelzen in ihr Anhydrid spaltet; immerhin dürfte der Schmelzpunkt zwischen 200° — 210° liegen. Von konzentrierter Schwefelsäure wird sie in der Kälte farblos, in der Hitze unter Bräunung gelöst, wahrscheinlich unter Bildung einer wasserlöslichen Sulfosäure, denn auf Zusatz von Wasser erfolgt keine Trübung.

Die Säure löst sich verhältnismäßig ziemlich leicht in kaltem, leicht in heißem Wasser; sie ist schwer löslich in kaltem, bedeutend leichter in heißem Alkohol; viel leichter löslich in kaltem Äther, besonders leicht in der Hitze. In Schwefelkohlenstoff, auch in warmem, löst sie sich nur wenig auf; auch in kaltem Benzol und Chloroform nur mäßig löslich, dagegen leicht löslich in der Hitze; kaum löslich in kaltem Eisessig, besser in siedendem; spurenweise löslich in heißem Petroläther; schwer löslich in kaltem Aceton, mehr in warmem, und fast unlöslich in Methylalkohol. Zusammenfassend läßt sich bezüglich der Löslichkeitsverhältnisse sagen, daß die Säure im frisch hergestellten Zustand in den meisten organischen Lösungsmitteln in der Kälte — ausgenommen Äther und Alkohol — nur schwer löslich ist (leichter in der Hitze), dagegen sich in kaltem Wasser in ziemlich hohem Grade auflöst.

- I. 0,2521 g gaben 0,4885 g CO_2 und 0,0847 g H_2O .
 0,8154 g gaben 21,65 ccm N bei 17° und 748 mm.
 II. 0,2097 g gaben 0,4080 g CO_2 und 0,0728 g H_2O .
 0,2877 g gaben 20,15 ccm N bei 18° und 748 mm.

	Berechnet:	Gefunden:	
		I.	II.
C	53,02	52,85	53,06 %
H	3,90	3,76	3,86 „
N	7,74	7,8	7,9 „

Die Eigenschaften der frisch hergestellten Säure habe ich genau untersucht und mit denen der isomeren Säuren ver-

glichen. Hierbei ergab sich ein bedeutender Unterschied in den Löslichkeitsverhältnissen: Während die meisten Isomeren in kaltem Wasser schwer, in Alkohol leicht löslich sind, löst sich die Säure 1,2,3, wie erwähnt, in Wasser in ziemlich bedeutendem Maße, ist dagegen in kaltem Alkohol relativ schwer löslich. (Überhaupt scheinen unter isomeren Säuren meist diejenigen, wo eine Carboxylgruppe zwischen zwei orthoständigen Substituenten steht, leichter wasserlöslich zu sein als ihre Isomeren, z. B. Methylphtalsäure.) Was ihre äußere Krystallform betrifft (Nadeln), so weicht sie hierin von den Isomeren nicht ab, auch nicht in ihrer Farbe (weiß). Dagegen unterscheidet sie sich von den Isomeren durch ihr Verhalten im Schmelzröhrchen: dieselben schmelzen meist unzersetzt zwischen 100° und 200°, die 1,2,3-Säure ist aber nicht unzersetzt schmelzbar, bzw. sublimiert beim langsamen Erhitzen ohne vorhergehendes Schmelzen.

Dieser Vergleich bezog sich nur auf die neun Säuren bekannter Struktur; in der Literatur werden jedoch auch vier isomere Nitrotoluylsäuren von unbekannter Struktur angeführt. Ich gedachte, eine derselben mit der von mir dargestellten identifizieren und damit ihre Struktur klären zu können; jedoch mißlingen alle diesbezüglichen Versuche. Die von Jürgens¹⁾ aufgefundene Säure der Stellung 1:3:2 ist von vornherein als Derivat der m-Toluylsäure auszuschließen. Die von Ahrens (aus roher Toluylsäure und Salpetersäure neben zwei bekannten Isomeren) erhaltene „Nitro-o-Toluylsäure“²⁾, deren Konstitution noch nicht geklärt ist, ist unlöslich in Wasser und schmilzt bei 217°, kam für mich also gleichfalls nicht in Betracht. Es verblieben somit nur mehr die sog. „β-“ und „γ-Nitrotoluylsäuren“ Fitticas³⁾ und Landolphs.⁴⁾ — Beide sublimieren, ohne zu schmelzen, stimmen somit in dieser Hinsicht mit der 1,2,3-Säure überein, differieren aber von ihr in ihrer Löslichkeit: „β-Nitrotoluylsäure“ (aus α-Nitrocymol und Chromsäure) ist schwer löslich in heißem Wasser, die „γ“-Säure (aus β-Nitrocymol und CrO₃) sogar in

¹⁾ Ber. 40, 4409 Anm.; Chem. Centr. 1908, I, S. 89.

²⁾ Z. f. Chemie 1869, S. 103.

³⁾ Ann. Chem. 172, 316; Ber. 7, 1857.

⁴⁾ Ber. 6, 937.

160 Mayer: Über einige Nitroderivate der o-Toluylsäure.

diesem ganz unlöslich; übrigens verhalten sich beide Säuren auch bei der Reduktion anders als die neue Säure 1,2,3. — Somit kann gefolgert werden, daß keine der vier fraglichen Säuren mit der neuen übereinstimmt und es bleibt somit die Struktur dieser Säuren nach wie vor unaufgeklärt.

Derivate der Nitrotoluylsäure 1,2,3.

A. Salze.

Natriumsalz: Die Lösung des Natriumsalzes kann durch Auflösung der Säure in 10prozent. Natronlauge und sorgfältiges Neutralisieren mit 10prozent. Salzsäure erhalten werden, worauf man bis zur beginnenden Krystallisation eindampft.¹⁾ Zweckmäßiger ist jedoch, man löst die Säure in einem geringen Überschuß von Natronlauge, verwandelt die überschüssige Lauge durch Einleiten von Kohlensäure in Natriumcarbonat, dampft ein und trennt dieses vom nitrotoluylsauren Natrium durch Extraktion mit Alkohol.

Es krystallisiert aus wenig Wasser in farblosen, monoklinen Säulen, die sich in kaltem Wasser leicht und in kaltem Alkohol gleichfalls ohne Schwierigkeiten lösen. Im frisch hergestellten Zustand krystallisiert es mit 2 Mol. Krystallwasser, die es aber beim Lagern an der Luft schon bei Zimmertemperatur größtenteils einbüßt.

Analyse des bei 90° bis zur Gewichtskonstanz getrockneten Salzes.
0,2287 g gaben 0,0774 g Na_2SO_4 .

	Berechnet:	Gefunden:
Na	11,33	11,20 %

Kaliumsalz: Dasselbe kann — analog wie das Na-Salz — durch genaues Neutralisieren der in überschüssiger Kalilauge gelösten Säure gewonnen werden. — Besser und weniger umständlich ist es jedoch, von der Schwerlöslichkeit des Salzes in Alkohol Gebrauch zu machen: Man löst dazu die Säure in überschüssiger Kalilauge und fällt das Kaliumsalz durch Alkohol. Will man auch den in Lösung bleibenden Rest isolieren, so kann man das Filtrat bis zur beginnenden Krystallisation eindampfen. Das abgeseugte Kaliumsalz wird — zur Befreiung von etwa beigemengtem KOH — mit Alkohol gewaschen und

¹⁾ Von geringen Mengen beigemengtem NaCl trennt man das trockene Salz durch Alkohol.

Mayer: Über einige Nitroderivate der o-Toluylsäure. 161

aus Weingeist umkrystallisiert. Es krystallisiert in flachen, kantigen, glänzenden Nadeln, die in kaltem Wasser sehr leicht, in kaltem Alkohol bedeutend schwerer löslich sind.

Analyse des trockenen Salzes.

0,1170 g gaben 0,0469 g K_2SO_4 .

	Berechnet:	Gefunden:
K	17,84	17,98 %.

Ammoniumsalz: Man kann es durch Übersättigung der wäßrigen Lösung der Säure mit Ammoniak (oder Auflösen der Säure in überschüssigem Ammoniak) und langsames Verdunsten der ammoniakalischen Lösung über Schwefelsäure gewinnen. Es ist sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol und krystallisiert in spröden sechseckigen Blättchen; längere Zeit an der Luft liegen gelassen, verliert es Ammoniak.

0,1248 g gaben 15,75 com N bei 19° und 750 mm.

	Berechnet:	Gefunden:
N	14,14	14,8 %.

Silbersalz: Es wird erhalten, indem man eine wäßrige, kalt gesättigte Lösung der Säure mit Silbernitrat fällt; man gewinnt es so in Form eines weißen, gelatinösen, durchscheinenden Niederschlags, der durch Waschen mit Wasser gereinigt wird. Es ist unlöslich in kaltem, beträchtlich löslich in heißem Wasser; aus großen Mengen siedenden Wassers umkrystallisiert, resultiert es in kleinen durchsichtigen Tafeln.

0,1180 g gaben 0,0445 g Ag.

	Berechnet:	Gefunden:
Ag	87,47	87,68 %.

Bleisalz: Man erhält es durch Fällung der Lösung der Säure oder eines wasserlöslichen Salzes mit Bleiacetat in der Kälte. — Es bildet einen weißen, käsigen Niederschlag, der aus heißem Wasser umkrystallisiert werden kann; man gewinnt es dann in Form von dünnen, rhombischen Nadeln, die sich in heißem Wasser teilweise lösen, in kaltem Wasser und Alkohol aber unlöslich sind.

0,0976 g gaben 0,0525 g $PbSO_4$.

	Berechnet:	Gefunden:
Pb	86,51	86,72 %.

Kupfersalz: Man erhält es durch Behandlung einer wäßrigen Lösung der Säure mit überschüssigem Kupfersulfat

162 Mayer: Über einige Nitroderivate der o-Toluylsäure.

und fraktionierte Fällung: Durch Alkoholzusatz fällt der gesamte Überschuß an CuSO_4 aus, während der größte Teil des gewünschten Kupfersalzes in Lösung bleibt. Aus der filtrierten Lösung kann es dann durch Eindampfen bis zur beginnenden Krystallisation dargestellt werden. — Man kann es auch in der Weise gewinnen, daß man eine wäßrige Lösung der Säure mit Kupfercarbonat digeriert und vom überschüssigen CuCO_3 abfiltriert; in der Lösung ist das gesamte Kupfersalz enthalten. Aus wenig Alkohol umkrystallisiert, bildet es blaugrüne, in Wasser leicht, in Alkohol etwas schwieriger lösliche, rechteckige Tafeln.

0,1092 g gaben 0,0208 g CuO .

	Berechnet:	Gefunden:
Cu	15,00	15,22 %.

Magnesiumsalz wird gewonnen durch Neutralisieren der Säuren mit überschüssiger Magnesia, Filtrieren und langsames Eindampfen bis zur beginnenden Krystallisation. Es bildet würfelige Krystalle, die in Wasser und Alkohol leicht löslich sind; es scheint mehrere Moleküle Krystallwasser zu enthalten, verwittert aber rasch an der Luft, wobei sich der Wassergehalt verändert.

Analyse des getrockneten Salzes.

0,1438 g gaben 0,0154 g MgO .

	Berechnet:	Gefunden:
Mg	6,38	6,50 %.

Baryumsalz: Man erhält es auf zwei Wegen: 1. durch Kochen der Lösung der Säure mit überschüssigem, frisch gefälltem Baryumcarbonat, Filtrieren und langsames Verdunsten der Lösung über Schwefelsäure; oder 2. durch Auflösen der Säure in überschüssigem Barytwasser, Fällung des Ba(OH)_2 mit Kohlensäure, Filtrieren und freiwilliges Verdunsten der Lösung. Es bildet große, durchsichtige Prismen, die in Wasser und Alkohol leicht löslich sind und lufttrocken 8 Mol. Krystallwasser enthalten.

Analyse des bis zur Gewichtskonstanz getrockneten Salzes.

0,0821 g gaben 0,0388 g BaSO_4 .

	Berechnet:	Gefunden:
Ba	27,61	27,78 %.

Calciumsalz wird analog dem Baryumsalz auf den zwei beschriebenen Wegen dargestellt.

Mayer: Über einige Nitroderivate der o-Toluylsäure. 163

Es stellt zarte, strahlige Krystallschuppen dar, die in Wasser leicht, in Alkohol etwas schwerer löslich sind und krystallisiert mit 1 Mol. Krystallwasser.

Analyse des bei 80°–90° getrockneten Salzes.

0,1275 g gaben 0,0440 g CaSO_4 .

	Berechnet:	Gefunden:
Ca	10,01	10,16 %.

Zinksalz wird aus der wäßrigen Lösung der Säure durch Digerieren (Kochen) mit überschüssigem Zinkoxyd oder -Carbonat, Filtrieren und langsames Verdunsten erhalten. — Krystallisiert in warzenförmigen Gebilden, die in Wasser und Alkohol gleich gut löslich sind.

0,1808 g gaben 0,0846 g ZnO .

	Berechnet:	Gefunden:
Zn	15,86	15,88 %.

Neutrales Aluminiumsalz wird durch Zufügen der berechneten Menge Alaunlösung zur Lösung des Kaliumsalzes, Verdunsten der Lösung und Extrahieren mit Alkohol (zur Trennung von etwa beigemengtem K_2SO_4) erhalten. Es ergibt sich in Form von zusammenhängenden Krystallkrusten, die in Wasser und Alkohol leicht löslich sind.

0,1819 g gaben 0,0125 g Al_2O_3 .

	Berechnet:	Gefunden:
Al	4,78	5,01 %.

Vergleicht man zusammenfassend die Salze der neuen Säure mit denen der 9 bekannten Isomeren, so findet man keine bedeutenden Unterschiede; unlöslich sind in allen Fällen nur das Silber- und Bleisalz, alle anderen sind in Wasser und Alkohol mehr oder weniger vollkommen löslich. Dennoch zeigt sich im allgemeinen, entsprechend der größeren Wasserlöslichkeit der Säure, auch eine im Durchschnitt etwas größere Löslichkeit ihrer Salze gegenüber den Isomeren.

B. Ester.

Esterifizierung der Nitrotoluylsäure 1,2,3. Zur Herstellung der Methyl- und Äthylester suspendierte ich die Säure bei gewöhnlicher Temperatur in der fünfzehnfachen Menge Methyl-, bzw. Äthylalkohol, erwärmte auf dem Wasserbad und leitete 2 Stunden lang trockenes Chlorwasserstoff-

gas¹⁾ bis zur vollständigen Sättigung ein. Nach einigen Stunden Stehens in der Kälte wurde auf Eis gegossen, ohne daß sich merkliche Estermengen abschieden; ausschütteln mit Äther führte zu demselben negativen Ergebnis. Beide Lösungen verhielten sich vollkommen gleich.

Die so bewiesene Tatsache, daß die Säure durch Alkohol und Salzsäure nicht verestert wird, steht in voller Übereinstimmung mit der von Viktor Meyer angegebenen, fast ausnahmslos gültigen „Esterregel“. Da die Voraussetzungen derselben bei der neuen Säure gegeben sind (o-Substituenten sind Methyl und Nitro), steht ihre Nichtesterifizierbarkeit mit der Esterregel in Einklang.

In solchen Fällen führt gewöhnlich die Anwendung des Dimethylsulfats zum Ziel. Es wurde daher die Säure mit einem geringen Überschuß von Kalilauge abgesättigt, zu dieser alkalischen Lösung die auf zwei Moleküle berechnete Menge Dimethylsulfat hinzugefügt und das Gemisch einige Zeit lang kräftig durchgeschüttelt. Die Reaktion war in einer halben Stunde beendet; hierauf wurde, um den Überschuß von Dimethylsulfat zu zerstören, 1 Stunde lang auf dem Wasserbad erwärmt. Nach dem Erkalten wurde die freie Säure durch Zusatz eines Alkaliüberschusses neutralisiert, der Ester filtriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet. — Bei dieser Methode ergab sich eine relativ sehr geringe Ausbeute an Methylester, während die analoge Darstellung des Äthylesters mit Diäthylsulfat versagte.²⁾ (Meyer und Spengler geben ebenfalls³⁾ ein Beispiel, bei dem diese Methode zum Teil im Stiche ließ.)

Wegen der sehr geringen Ausbeute an Methylester war eine Reinigung und genaue Untersuchung desselben unmöglich. Es konnte jedoch festgestellt werden, daß er in weißen Nadeln krystallisiert, in Wasser wenig, in Alkohol, besonders heißem, und kaltem Äther leicht löslich ist und beim Erhitzen mit Alkalien oder verdünnten Säuren in Alkohol und Säure gespalten wird. Sein Schmelzpunkt dürfte im reinen Zustand zwischen 72° und 75° liegen.

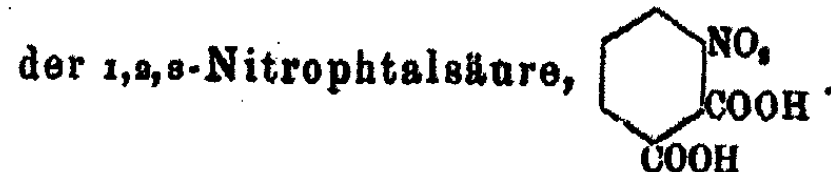
¹⁾ Dasselbe wurde in der Kälte durch Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf Salmiak in einer Saugflasche entwickelt.

²⁾ Es ist ja bekannt, daß Diäthylsulfat bedeutend weniger energisch verestert als $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$.

³⁾ Ber. 38, 1882.

In der schwierigen Veresterung der Säure liegt abermals ein bemerkenswerter Unterschied gegenüber den Isomeren, welche letztere sich ohne sonderliche Schwierigkeiten esterifizieren lassen. Bei ihnen steht eben in keinem Falle die Carboxylgruppe zwischen zwei o-Substituenten, es sind daher bei ihnen die Voraussetzungen der Esterregel nicht gegeben.

Oxydation der Nitrotoluylsäure und Herstellung



Diese Nitro-o-Phthalsäure konnte ich auf zwei neuen Wegen darstellen: 1. durch Oxydation der beschriebenen Nitrotoluylsäure; 2. durch Oxydation des Nitrotolunitrils 1,2,5. Bei letzterem Verfahren war es beabsichtigt, das neue Zwischenprodukt



„5-Nitro-2-Cyan-1-Benzoesäure“, ein Halbnitril der Nitroptalsäure, zu isolieren und durch Verseifung desselben auf die Nitroptalsäure überzugehen. — Analog jedoch wie beim isomeren 1,2,5-Körper ist auch hier das Zwischenprodukt so leicht verseifbar, daß beide Prozesse, Oxydation und Verseifung, kaum voneinander zu trennen sind, so daß ich mich mit der Gewinnung der Nitroptalsäure begnügen mußte.

Die Oxydation des Nitrils wurde in normaler Weise ausgeführt; die durch Zusatz von Natronlauge und Wasser zum Nitril erhaltene verdünnte, alkalische Flüssigkeit wurde zum Sieden erhitzt und mit Kaliumpermanganat bis zur bleibenden Rotfärbung der Flüssigkeit oxydiert, sodann durch Alkohol entfärbt und vom Braunstein abfiltriert. Das Filtrat und die Waschwässer wurden vereinigt, stark eingeeengt und nach vollständigem Erkalten mit konzentrierter Salzsäure angesäuert; die gefällte Säure wurde filtriert, mit kaltem Wasser gewaschen und aus Wasser umkrystallisiert. — Auf demselben Wege lieferte die Nitrotoluylsäure 1,2,5 das gleiche Oxydationsprodukt. — Ausbeute in beiden Fällen ca. 75% der theore-

166 Mayer: Über einige Nitroderivate der o-Toluylsäure.

tischen. Die auf beiden Wegen erhaltenen Produkte erwiesen sich als identisch und zwar als „ α -Nitrophtalsäure“.



Ich erhielt die Säure aus Wasser in blaßgelben Prismen oder Tafeln und konnte sie sowohl durch ihren Schmelzpunkt (218° im geschlossenen Röhrchen; im offenen zersetzt sie sich vorher in Anhydrid und Wasser) als auch durch ihre Löslichkeitsverhältnisse (schwer löslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Äther, Alkohol und heißem Wasser, unlöslich in Chloroform), sowie durch ihr schwer lösliches Kaliumsalz, endlich durch die unlöslichen Blei-, Baryum- und Silbersalze identifizieren.

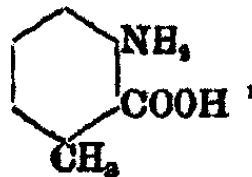
- I. 0,2871 g gaben 0,4788 g CO₂ und 0,0859 g H₂O.
 0,2898 g gaben 18,2 ccm N bei 19° und 746 mm.
 II. 0,2490 g gaben 0,4181 g CO₂ und 0,0547 g H₂O.
 0,2870 g gaben 17,2 ccm N bei 18° und 746 mm.

	Berechnet:	Gefunden:	
		I.	II.
C	45,49	45,26	45,58 %
H	2,89	2,57	2,46 „
N	6,64	6,8	6,75 „

Durch den Übergang zur „ α -Nitrophtalsäure“ ist nicht nur die Konstitution des 1,2,3-Nitrotolunitrils und der 1,2,3-Nitrotoluylsäure in einwandfreier Weise nachgewiesen, sondern es sind gleichzeitig auch zwei neue Darstellungsmethoden dieser z. B. aus Nitronaphtalin durch Chromsäure erhaltenen¹⁾, u. a. von Miller²⁾ genau untersuchten Säure eröffnet.

Reduktion der Nitrotoluylsäure 1,2,3.

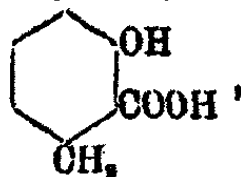
Durch Reduktion dieser Säure beabsichtigte ich, die neue Amidotoluylsäure 1,2,3,



¹⁾ Beilstein u. Kurbatow, Ann. Chem. 202, 217.

²⁾ Das. 208, 287.

zu isolieren und durch Diazotieren und Umkochen derselben auf die bereits bekannte Oxytoluylsäure 1,2,3,



überzugehen. Dieser Plan scheiterte jedoch an der leichten Zersetzlichkeit der Aminosäure, die sich schon beim Eindampfen ihrer salzsauren Lösung in Kohlensäure und m-Toluidin zerlegt. Analog hat Miller gelegentlich der Reduktion der „ α -“ und „ β -Nitrophthalsäuren“ gleichfalls nicht die entsprechenden Amidosäuren zu isolieren vermocht, da sich diese wohl in wässriger Lösung als Chlorhydrat bildeten, beim Eindampfen aber in CO_2 und m-Amidobenzoessäure zerfielen.¹⁾

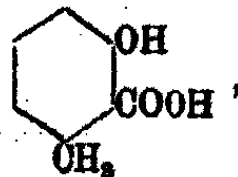
Das eingeschlagene Verfahren war folgendes: Die fein gepulverte Säure wurde mit granuliertem Zinn gemengt und mit rauchender Salzsäure übergossen. Das entstandene Zinnsalz wurde nach Verdünnen mit H_2S zerlegt, vom Zinnsulfid abfiltriert und das saure Filtrat am Wasserbad zur Trockene verdampft. Während desselben kann man durch Einleiten der abziehenden Dämpfe in Barytwasser die entwickelte Kohlensäure nachweisen. Der Rückstand ergab nach Aufnehmen mit warmem Wasser, Filtration und Behandlung mit Natriumacetat keine Abscheidung der gewünschten Amidosäure, und auch Ausäthern führte zu keinem positiven Ergebnis. Bei genauer Untersuchung erwies sich der Rückstand als m-Toluidinchlorhydrat, durch Umkrystallisieren aus wenig Alkohol in Blättchen vom Schmp. 226° (Beilsteins Angabe 228°) erhalten. Es wurde durch Behandeln mit Lauge und Ausäthern der Base in m-Toluidin übergeführt und dieses durch sein Acetylderivat vom Schmp. 65° identifiziert.

Es war nun nachzuweisen, daß, wenn auch die Amino-toluylsäure beim Eindampfen zerfällt, sie sich trotzdem bei der Reduktion gebildet hat, d. h. in der wässrigen Lösung als Chlorhydrat vorhanden ist. Diese gelang auf folgende Weise: Die nach Fällung mit H_2S und Filtration vom Zinn befreite

¹⁾ Allerdings wurde in neuerer Zeit die Reduktion unter besonderen Vorsichtsmaßregeln durchgeführt, aber nur bei der „ α -“ Säure, soviel mir bekannt (Bogert u. Jouard, Am. Journ. 31, 488; Chem. Centr. 1909, I, S. 1757).

168 Mayer: Über einige Nitroderivate der o-Toluylsäure.

salzsaure Lösung wurde ohne Konzentrierung mit der berechneten Menge Natriumnitrit unter Rühren diazotiert und 1 Stunde lang in Eis stehen gelassen; hierauf wurde auf dem Wasserbad ca. eine halbe Stunde lang auf 40°—50° erwärmt, bis die Stickstoffentwicklung beendet war. Beim Erkalten der Lösung schieden sich lange Nadeln aus, die aus heißem Wasser unter Zusatz von Knochenkohle umkrystallisiert wurden. Der gereinigte Körper erwies sich sowohl durch seinen Schmelzpunkt (168°) als auch durch seine Löslichkeitsverhältnisse (schwer löslich in kaltem, leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol, Äther und Chloroform) und durch seine blauviolette Reaktion mit Eisenchlorid als identisch mit der Oxytoluylsäure 1,2,3,



der „β-m-Homosalicylsäure“ der Literatur. Die Identität wurde überdies durch Erhitzen mit Salzsäure auf 200° im Rohr nachgewiesen, wobei sie in CO₂ und m-Kresol (Schmp. 4°, Siedepunkt 201°) zerfiel.

Durch die Darstellung dieser Säure ist also bewiesen, daß die Reduktion der Nitrosäure tatsächlich zur Amidosäure führt und diese sich erst nachträglich beim Eindampfen der Lösung zerlegt; gleichzeitig ist damit eine neue Methode zur Gewinnung der Oxytoluylsäure, die bisher nur aus 3-Brom-o-Toluylsäure durch Kalischmelze erhalten werden konnte, angegeben.¹⁾

0,1661 g gaben 0,3842 g CO₂ und 0,0818 g H₂O.

	Berechnet:	Gefunden:
C	68,13	68,09 %
H	5,80	5,48 „

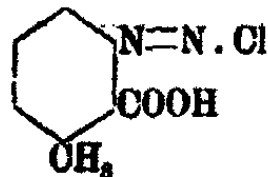
Die Eigenschaften der Nitrotoluylsäure 1,2,3 zusammenfassend, läßt sich nun sagen, daß dieselbe kraft ihrer eigentümlichen Bauart (Carboxylgruppe zwischen zwei o-Substituenten) nicht nur in physikalischer Hinsicht, sondern auch im chemischen Verhalten gegenüber den isomeren, anders konstituierten

¹⁾ Es ist wahrscheinlich, daß die Isolierung der Aminosäure unter Anwendung besonderer Maßnahmen (Vakuumindampfen) gelingen würde. Jedoch war mein Vorrat an Säure nach Ausführung der noch geschilderten Versuche erschöpft, so daß ich mich mit den erhaltenen Ergebnissen begnügen mußte.

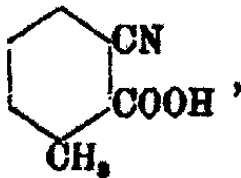
Säuren eine Ausnahmestellung einnimmt. Diese Sonderstellung bezieht sich einerseits auf Schmelzpunkt und Löslichkeit, andererseits auf Reduktion und Veresterung. Die Annahme der Abhängigkeit der Eigenschaften der Körper von ihrer Konstitution findet somit hier einen neuen Beweis. —

Im folgenden sollen noch zwei Versuche beschrieben werden, die ich mit zwei Teilen der nach Reduktion der Nitrosäure und vor dem Eindampfen erhaltenen sauren Lösung ausführte; da diese Lösung nach Befreiung vom Zinn das Chlorhydrat der Aminotoluylsäure enthält, so erschien es möglich, daraus sowohl die Methyl- als auch die Amidophtalsäure 1,2,3 auf neuen Wegen herzustellen.

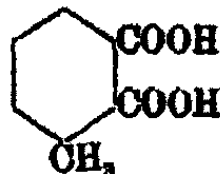
Zu ersterem Zweck wurde ein Teil der Lösung unter Eiskühlung mit Natriumnitrit diazotiert und der entstehende Diazokörper,



in eine — wie früher bereitete — auf 90° erhitzte Kaliumkupfercyanidlösung allmählich eingetragen. Das sich intermediär bildende „Methylphtalsäurehalbнитрил“, „Cyantoluylsäure“,



verseift sich von selbst in der sauren, heißen Lösung während zweistündigem Erhitzen und bildet die gewünschte Methylphtalsäure. Ich setzte sie durch kräftigen Salzsäurezusatz völlig in Freiheit, zog mit Äther aus und destillierte diesen ab. — Die Säure ergab sich nach Umkrystallisieren aus Essigäther in prismatischen Nadeln, die bei 148°—150° unter teilweiser Zersetzung schmolzen (Literaturangabe 144°, bzw. 154°). Durch ihre Leichtlöslichkeit in den meisten Lösungsmitteln, durch ihre unlöslichen Silber-, Blei-, Baryum- und Calciumsalze, sowie durch ihr alkoholunlösliches Kaliumsalz, endlich durch die unten angegebene Analyse ist die Identität der Säure mit der vic. Methyl-o-phtalsäure,



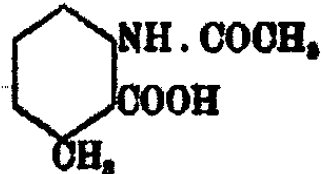
(aus Methylhydrindon und Salpetersäure), erwiesen.

170 Mayer: Über einige Nitroderivate der o-Toluylsäure.

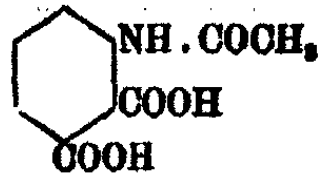
0,0986 g gaben 0,2116 g CO₂ und 0,0889 g H₂O.

	Berechnet:	Gefunden:
C	59,98	59,74 %
H	4,48	4,51 „

Zur Darstellung der vic. Amido-o-phtalsäure nahm ich ebenfalls einen Teil der angegebenen Lösung in Arbeit: dieser wurde durch Evakuieren und starkes Abkühlen zum Teil zur Trockene gebracht, sodann durch Behandlung mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid acetyliert und die erhaltene Acetamidotoluylsäure,



durch Oxydation mit KMnO₄ (in der früher beschriebenen Weise) und Verseifung der als Zwischenprodukt gebildeten Acetamidophtalsäure,



in die gewünschte Amidophtalsäure übergeführt. Diese erscheint schließlich als Kaliumsalz in Lösung und wird durch tropfenweisen Zusatz von Eisessig gefällt. Sie bildet eine weiße, krystallinische, beim Stehen gelb werdende Masse, die sich wegen ihrer großen Zersetzlichkeit nur schwer reinigen läßt und deshalb zur Analyse zum Teil in das schwer lösliche Silbersalz verwandelt wurde. Der in Ammoniak gelöste und abermals durch Eisessig gefällte Teil der Säure schmolz bei 182° (Literaturangabe 185°) und zeigte in verdünnter Lösung grüne Fluoreszenz.

0,0609 g gaben 0,0894 g Ag.

	Berechnet:	Gefunden:
Ag	54,65	54,78 %

Durch die beiden geschilderten Versuche sind zwei neue Methoden zur Darstellung der Methyl- und Amidophtalsäure 1,2,3 gegeben.

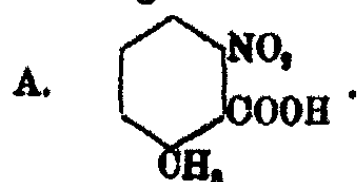
Tautomerie der Nitrotoluylsäure 1,2,3.

Im frisch hergestellten Zustand zeigte die auf die beschriebene Weise gewonnene Säure, wie erwähnt, eine ziemlich große Löslichkeit in kaltem Wasser. — Nach zweiwöchigem

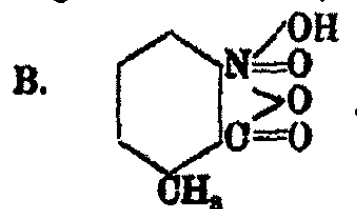
Sintern an der Luft abermals untersucht, konnte ich die bemerkenswerte Tatsache feststellen, daß ihre Löslichkeit in Wasser sehr bedeutend abgenommen hatte, denn sie erwies sich dann als kaum löslich in kaltem, mäßig löslich in heißem Wasser; hingegen zeigte sie sich — ebenfalls im Gegensatz zur frisch erzeugten — leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, namentlich Alkohol und Äther, in dem sie sich bereits in der Kälte äußerst leicht löst. Sie schmolz niedriger als die erste Form und zwar bei ca. 180°—185° unter Zersetzung. — Die chemischen Eigenschaften beider Formen sind vollkommen übereinstimmend, die Unterschiede betreffen nur Löslichkeit und Schmelzpunkt. Bei länger dauerndem Erhitzen scheint die zweite Form sich in die ursprüngliche, wasserlösliche zurückzuverwandeln.

Aus diesen Erscheinungen kann der Schluß gezogen werden, daß die Säure in zwei strukturisomeren Modifikationen existiert, die sich nicht chemisch, wohl aber physikalisch voneinander unterscheiden:

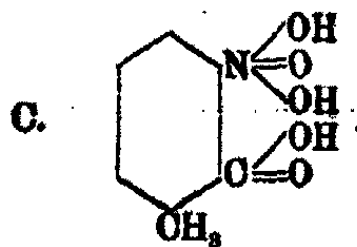
Form A im frisch hergestellten Zustand,



Form B nach längerem Sintern,

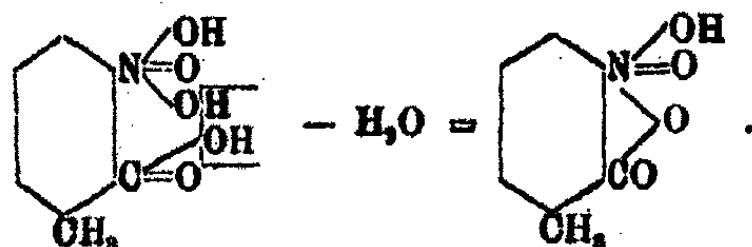


Nur Form A zeigt die früher angeführten Unterschiede gegenüber den Isomeren; Form B aber stimmt in ihren physikalischen Eigenschaften fast vollständig mit diesen überein; für die letztere entfallen somit diese Differenzen. — Form A ist als die gewöhnliche Nitrosäure, B jedoch als das innere Anhydrid einer orthoständig carboxylierten Nitronsäure (C) von folgender Zusammensetzung anzusehen:

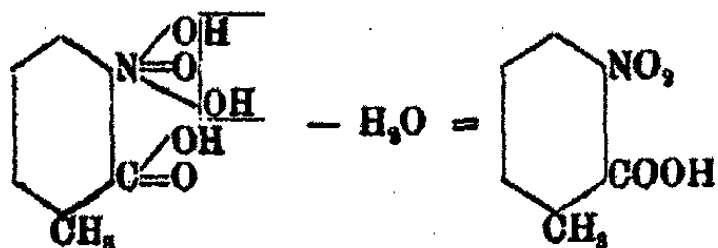


172 Mayer: Über einige Nitroderivate der o-Toluylsäure.

Diese Säure (Form C) ist in freier Form nicht beständig, spaltet Wasser ab und liefert dadurch Form B:



Sie vermag aber auch ein Molekül Wasser in anderer Weise abzuspalten und dadurch Form A zu liefern:



Unter Annahme der Formel C vermögen also beide tautomere Formen (A und B) als durch verschiedene Anhydrierung aus demselben hypothetischen Hydrat C entstanden erklärt zu werden.

Erwähnenswert ist noch, daß man anscheinend sowohl A als auch B direkt durch Verseifung aus dem gleichen Nitril erhalten kann. So resultierte bei einer im kleinen vorgenommenen Verseifung bei sehr hoher Temperatur eine Säure, die sich zum Teil als in Wasser unlöslich erwies, was durch teilweise Umlagerung in die Form B erklärt werden kann. Es sind also für die erhaltene Form auch die Versuchsbedingungen von Bedeutung; diese Einflüsse näher zu untersuchen, mangelte es mir leider an Material.

Welche der beiden Formen als stabile, und welche als labile zu bezeichnen ist, ist nur schwer zu unterscheiden, denn in trockenem, reinem Zustand sind beide ziemlich beständig. Daß sich aber beide in chemischer Hinsicht gleich verhalten, ist offenbar darauf zurückzuführen, daß in Lösung nur eine Form, wahrscheinlich A, stabil ist und B sich in gelöstem, ionisiertem Zustand in die erstere umlagert. —

Die wichtigsten Ergebnisse in der vorliegenden Arbeit bilden die Herstellung der beiden 8- und 5-Nitro-o-toluylsäuren, von denen die erstere überhaupt nicht bekannt, die letztere aber nur neben einer Isomeren, von der erst getrennt werden mußte, darstellbar war. Die Herstellung beider Säuren

Mayer: Über einige Nitroderivate der o-Toluylsäure. 173

aus den entsprechenden Nitrotoluidinen umfaßt zwei Vorteile: Einerseits führt diese Methode nur zur gewünschten Säure ohne jede Beimengung einer Isomeren; andererseits ist die Konstitution der betreffenden Säure durch die Darstellung gegeben. Die Reihe der zehn Nitrotoluylsäuren kann heute als völlig, die der Nitrile als größtenteils abgeschlossen betrachtet werden.

Zum Schlusse erlaube ich mir, meinem verehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. W. Suida, der meine Arbeit durch seine wertvollen Ratschläge förderte und mir mit Rat und Tat zur Seite stand, meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Untersuchungen aus dem organ.-chem. Laboratorium
der Technischen Hochschule zu Dresden.

CXII. Zur Kenntnis der dimolekularen Nitrile¹⁾;

von

E. von Meyer.

So mannigfach die Ergebnisse der bisher veröffentlichten Untersuchungen über das chemische Verhalten der sogenannten Dinitrile gewesen sind, so stellen diese doch immer wieder der Erforschung neue Aufgaben. — Die erste der folgenden Mitteilungen (1.) behandelt die bislang so gut wie unbekanntem Produkte der Wechselwirkung von Dinitrilen und Ketonen.²⁾

Die folgenden, auszugsweise der Dissertation³⁾ von Elisabeth Spreckels entnommenen Abschnitte (2.—5.) enthalten

¹⁾ Frühere zusammenfassende Mitteilungen mit Hinweisen auf andere zugehörige Veröffentlichungen vgl. dies. Journ. 52, 81; 78, 497; 90, 1 ff.

²⁾ Leider kann diese in allen Einzelheiten vortrefflich durchgeführte Untersuchung nur unvollständig, in Umrissen veröffentlicht werden. Ihr Verfasser, Dipl.-Ing. Kurt Wagner, ein sehr hoffnungsvoller Chemiker, ist im Dienste des Vaterlandes gestorben; als freiwilliger Krankenpfleger ist er einer schweren Infektion erlegen. Trotz seinem zarten Körper hatte er jede ihm gestellte Aufgabe mit hingebender Begeisterung, mit unermüdlichem Eifer und größter Energie angefaßt und durchgeführt. — Zu meinem größten Bedauern sind beim Aufräumen seines Nachlasses von den Aufzeichnungen seiner vollendeten Arbeit gerade die besonders wertvollen, alle Einzelheiten der zahlreichen neuen Verbindungen enthaltenden vernichtet worden. Nur die gründlichen Ausbeutebestimmungen und die Analysenwerte, sowie einige zusammenfassende Bemerkungen sind erhalten geblieben. — Trotz aller Mühe gelang es mir bisher nur in sehr wenigen Fällen, die Natur der schönen Präparate festzustellen; denn ihre Bezeichnungen setzen die Bekanntschaft mit einem nicht aufgefundenen Schlüssel voraus. Es soll die spätere Aufgabe eines meiner Schüler sein, die an Tatsachen reiche Experimentalarbeit von neuem auszuführen und zu ergänzen. Eine kurze Übersicht der von K. Wagner gewonnenen Ergebnisse soll immerhin schon jetzt veröffentlicht werden.

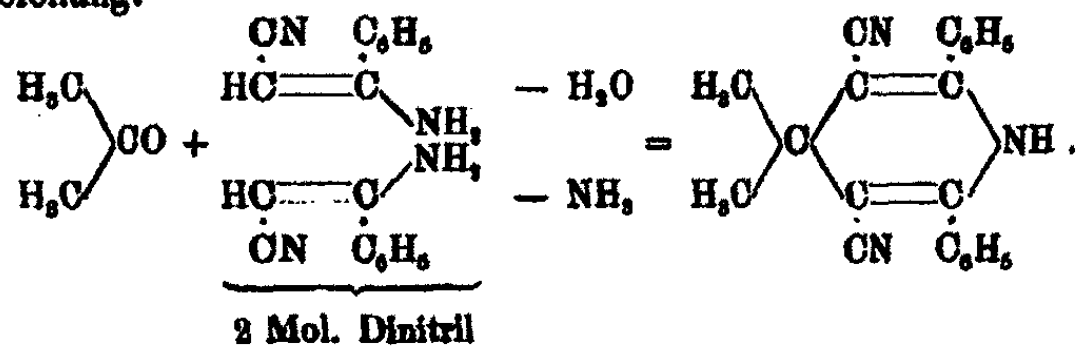
³⁾ Zur Kenntnis dimolekularer Nitrile und ihrer Abkömmlinge (Erlangen 1915).

außer der Beschreibung neuer Dinitrile wesentliche Ergänzungen früherer Untersuchungen.

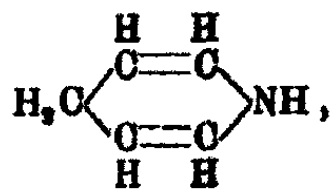
1. Über die Wechselwirkung von Dinitrilen und Ketonen.
(Vorläufige Mitteilung.)

Der zwischen Dinitrilen und Ketonen sich abspielende Vorgang ist analog dem schon vor längerer Zeit untersuchten zwischen jenen und Aldehyden¹⁾; er beruht darauf, daß sich unter Austritt von Ammoniak und Wasser 2 Mol. Dinitril mit 1 Mol. Keton vereinigen. Dabei wird vorausgesetzt, daß die Dinitrile in der Aminoforn, also als Aminocrotonitril bzw. Derivate desselben, zur Wirkung gelangen. Zur Anwendung kamen die drei am leichtesten zugänglichen: das Aceto-, Benzoaceto- und p-Toluaceto-dinitril.

Für Benzoacetodinitril und Aceton z. B. gilt folgende Gleichung:



Je nach Anwendung verschiedener Ketone stehen an Stelle eines oder beider Methylene in obiger Formel andere einwertige Alkyle. Die neuen Verbindungen sind Abkömmlinge des 1,4-Dihydropyridins:



die in der obigen Gleichung aufgeführte ist zu bezeichnen als 3,5-Dicyan-2,6-diphenyl-4-dimethyldihydropyridin.

Sämtliche Verbindungen, aus den Dinitrilen und verschiedenen Ketonen erhalten, krystallisieren gut; einige sind durch

¹⁾ E. Mohr, dies. Journ. [2] 56, 125; Kleinstück, dies. Journ. [2] 78, 508 ff.

starke Fluoreszenz und durch ihr Verhalten im Tesllicht ausgezeichnet. Alle sind in Wasser so gut wie unlöslich; in kaltem Alkohol, Äther, Benzol lösen sie sich sehr schwer, in den heißen Flüssigkeiten wesentlich leichter, ebenso in Eisessig, Aceton. Diese Löslichkeitsverhältnisse erleichtern die Reindarstellung der Produkte.

Das von K. Wagner ausgearbeitete und erprobte, je nach der Natur der Dinitrile schwach abzuändernde Verfahren zur Gewinnung der Dihydropyridinderivate ist folgendes:

Man bringt zu der Lösung von 1 Mol. Keton und 2 Mol. Dinitril in absolutem Alkohol unter Abkühlung eine ebenfalls alkoholische Salzsäurelösung von bestimmtem Gehalt, und zwar so viel als nötig, um 1 Mol. Ammoniak, das den 2 Mol. Dinitril entzogen wird, zu binden.

Am besten arbeitet man mit kleinen Mengen, z. B. bei Anwendung von Benzoacetodinitril, wie folgt: $\frac{2}{100}$ g-Mol. desselben = 2,88 g werden mit kleinem Überschuß des Ketons (etwa $\frac{1,5}{100}$ g-Mol.) in 15 ccm Alkohol gelöst und bei etwa 5° mit etwas mehr als $\frac{1}{100}$ g-Mol. HCl in alkoholischer Lösung versetzt. Nach mehrtägigem Stehen wird der weiße Niederschlag, der fast alles Dihydropyridinderivat und Chlorammonium enthält, abgesaugt und mit wenig Alkohol nachgewaschen. Das nach Auslaugen mit Wasser zurückbleibende getrocknete Produkt wird gewogen, das Ammoniak durch Kochen des wäßrigen Auszuges mit Kalilauge ausgetrieben und durch Titration bestimmt. Bei Anwendung von Acetodinitril wurden zur Lösung von $\frac{2}{100}$ g-Mol. nur 5 ccm Alkohol gebraucht.

Dank den Eigenschaften der Produkte ließ sich die Wechselwirkung der verschiedenen Dinitrile und der Ketone ziemlich genau quantitativ verfolgen. Die gründlich durchgeführten Ausbeutebestimmungen haben einige bemerkenswerte Ergebnisse geliefert.

In den folgenden Übersichten sind mehrere Versuchsreihen mitgeteilt. Die Zahlen bedeuten die Menge der Produkte: Dihydropyridine und Chlorammonium, auf 100 Gewichtsteile der nach der Bildungsgleichung möglichen Mengen berechnet:

I. Acetodinitril und Ketone.

Ketone	%o-Ausbeute an Dihydro- pyridin	
	1	2
Aceton $\text{CO}(\text{CH}_3)_2$	67	70
Methyläthylketon $\text{CO} \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{matrix}$	62	67
Methylpropylketon $\text{CO} \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C}_3\text{H}_7 \end{matrix}$	59,5	58,5
Methylbenzylketon $\text{CO} \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{matrix}$	52,5	—
Diäthylketon $\text{CO}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	84	82,5
Cyklohexanon $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}$	75	80
Methylcyklohexanon $\text{C}_6\text{H}_9(\text{CH}_3)\text{O}$	69	76

II. Benzoacetodinitril und Ketone.

Ketone	%o-Ausbeute an Dihydropyridinen ¹⁾		
	1	2	3
Aceton	87 (80,5)	82,5	—
Methyläthylketon	74 (88)	75 (82)	76
Methylpropylketon	68 (84)	66 (80)	75
Methylbutylketon	61 (86)	51 (85)	—
Methylbenzylketon	58,5 (77)	—	45
Diäthylketon	23,2 (112)	—	49,5
Acetophenon	—	15,5	—
Cyklohexanon	78,5 (79)	81 (80)	—
Methylcyklohexanon	68,5	61 (87)	—
Versuch mit Paraldehyd ergab .	67 (76)	70	—

III. p-Toluacetodinitril und Ketone.

Ketone	%o-Ausbeute an Dihydropyridinen
Aceton	83,5
Methyläthylketon	87
Methylpropylketon	85
Methylbenzylketon	84,5
Diäthylketon	71
Cyklohexanon	88,5
Methylcyklohexanon	87

¹⁾ Die in Klammern beigefügten Zahlen sind die %o-Ausbeuten an Ammoniak

Wie sich aus II. ergibt, sind die $\%$ -Mengen abgespaltenen Ammoniaks größer, als die des betreffenden Dihydropyridins, was sich daraus erklärt, daß ein Teil des Dinitrils sich der Kondensation mit dem Keton entzieht und Hydrolyse unter Bildung des entsprechenden Cyanketons erleidet, das meist nachweisbar ist (z. B. $C_6H_5O(NH).OH_2CN + H_2O + HCl = C_6H_5.CO.OH_2CN + H_4NOl$).

Bei Anwendung von Toluacetodinitril ist die Ausbeute an Dihydropyridinen besonders gut, was wohl mit seiner großen Beständigkeit Säuren gegenüber zusammenhängt.

Sehr bemerkenswert ist das Herabsinken der Ausbeute bei Verwendung einiger Ketone, obwohl die Reaktionsbedingungen stets die gleichen waren. Während z. B. Dimethyl- und Methyläthylketon mit Acetodinitril und noch mehr mit den beiden anderen Dinitrilen hohe Ausbeuten an Dihydropyridinen liefern, sinken diese für die beiden in I. und II. aufgeführten Dinitrile bei Anwendung von Diäthylketon sehr bedeutend; die Steigerung des abgespaltenen Ammoniaks (vgl. II.₁), auf weitgehende Hydrolyse hindeutend, ist bemerkenswert. Ferner sei das fast negative Verhalten des Acetophenons hervorgehoben; nur mit Benzoacetodinitril gelang es, eine kleine Menge des Dihydropyridinderivates zu fassen (vgl. II.).

Solche Abweichungen sind auf die verschiedenen Reaktionsgeschwindigkeiten der Ketone gegenüber den Dinitrilen zurückzuführen. Je langsamer sich der Kondensationsvorgang vollzieht, desto mehr wird die Hydrolyse der Dinitrile durch Salzsäure vorwiegen. —

Merkliche Unterschiede der Reaktionsgeschwindigkeit von Ketonen sind übrigens bei einem viel einfacheren Vorgange, der Wechselwirkung von diesen mit Phenylhydrazin in weingeistiger Lösung, von Petrenko-Kritschenko¹⁾ beobachtet worden. Er bestimmte unter ganz gleichen Bedingungen die Mengen der in einer Stunde gebildeten Phenylhydrazone für die nicht-cyklischen Ketone den in Reaktion getretenen Anteil in Prozenten wie folgt:

¹⁾ Ann. Chem. 341, 150 ff.

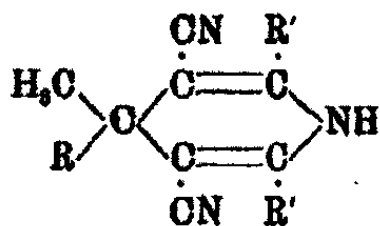
Phenylhydrazin und Aceton	66
" " Methyläthylketon	52
" " Methylpropylketon	88
" " Methyl-n-hexylketon	81
" " Diäthylketon	11

Auch hier zeigt das letzte Keton eine auffallend verminderte Reaktionsgeschwindigkeit gegenüber den anderen, OH_2CO — enthaltenden Ketonen. Die Wechselwirkung von Phenyl-i-propylketon mit Phenylhydrazin sinkt fast auf Null herab (0,5%); dies erinnert an das Verhalten des Phenylmethylketons (Acetophenons) zu Dinitrilen (vgl. oben). Andererseits wird die Reaktionsgeschwindigkeit cyclischer Ketone gegenüber Phenylhydrazin ziemlich hoch befunden (z. B. mit Cyclohexanon 89,7%).

Auch bei der Wechselwirkung von Ketonen mit Kaliumbisulfit¹⁾ zeigen sich entsprechende Unterschiede der Reaktionsgeschwindigkeiten: für Aceton 22%, Methyläthylketon 14%, Diäthylketon 1,8%.

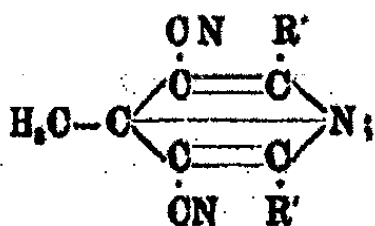
Die neuen Abkömmlinge des Dihydropyridins sind durchweg höchst beständige Verbindungen. Versuche, die darin enthaltenen Cyanradikale in Carboxyl mittels alkoholischem Kali oder Säuren überzuführen, gelangen auch bei hohen Temperaturen nicht.

Nur die passend ausgeführte Oxydation mit Chromsäure in siedender Eisessiglösung lieferte bemerkenswerte Ergebnisse: Alle aus Ketonen, welche die Gruppe OH_2CO enthalten, hergestellten Verbindungen von der allgemeinen Formel:



verlieren durch Oxydation das Atom Wasserstoff des Komplexes $>\text{NH}$ und das Radikal R, einerlei, ob dieses Methyl, Äthyl, Propyl, Butyl, Benzyl ist. So entsteht in jedem Falle das 4-Methylpyridinderivat:

¹⁾ Ann. Chem. 341, 165.



R' ist bei ursprünglicher Verwendung von Acetodinitril Methyl, von Benzo- bzw. Toluacetodinitril Phenyl bzw. Toly.

Die nähere Beschreibung der zahlreichen oben genannten oder angedeuteten Verbindungen muß auf spätere Zeit verschoben werden.

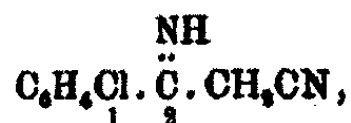
2. Neue Dinitrile: Abkömmlinge des Benzoacetodinitrils.

[Bearbeitet von Elis. Spreckels.¹⁾]

Die drei isomeren Monochlorbenzoacetodinitrile, durch Wechselwirkung von o-, m- oder p-Benzonitril und Acetonitril mit Natrium entstehend, wurden dargestellt, um einen etwaigen Einfluß des Halogens auf die Bildungsweise und den chemischen Charakter der neuen Verbindungen kennen zu lernen.

Die Ausbeuten an diesen waren bei ihrer Gewinnung gut und fast gleich groß, etwa 70% der berechneten Menge. Ihre Darstellung geschah in folgender Weise: 26 g des Chlorbenzonitrils und 17 g Acetonitril wurden in Benzollösung portionsweise zu 9 g Natrium, das, unter siedendem Toluol gekörnt, sich im Benzol befand, gegeben. Die träge Einwirkung unterstützt man durch 6 stündiges Kochen. Das weiße, mit Benzol gewaschene Pulver trägt man in Eiswasser ein. Die abgesaugte Masse krystallisiert man aus 50 Prozent. Alkohol um. Die Verbindungen sind in Wasser kaum, in kaltem Weingeist schwer, in heißem sowie in Äther, Aceton, Benzol ziemlich leicht löslich. Ihr chemisches Verhalten zu Säuren, Phenylhydrazin, Aldehyden usw. entspricht dem des Benzonitrils.

A. o-Chlorbenzoacetodinitril,



bildet derbe, weiße, würfelförmliche Krystalle vom Schmp. 106° bis 107°.

¹⁾ Dissertation, S. 157 ff.

182 v. Meyer: Zur Kenntnis der dimolekularen Nitrile.

(vgl. vor. Abhandlung S. 176) leicht entstehend¹⁾, kristallisiert aus Alkohol in feinen weißen, bei 260° schmelzenden Krystallen.

0,1108 g gaben 9,65 ccm N bei 28° und 754 mm.

$C_{10}H_{11}Cl_2N_2$ Gef. N (9,8) -0,11%.

B. p-Chlorbenzoacetodinitril²⁾, genau wie die isomere o-Verbindung gewonnen, bildet gelblichweiße Nadeln vom Schmp. 144°.

0,1458 g gaben 0,8222 g CO_2 und 0,065 g H.

0,1178 g gaben 16,1 ccm N bei 16,5° und 754 mm.

$C_8H_7ClN_2$ Gef. O (60,54) -0,06; H (8,95) +1,0; N (15,7) +0,08%.

Das durch Salzsäure daraus erhaltene p-Chlorphenylcyanmethylketon kristallisiert in schwach gelblichen Nadeln vom Schmp. 127°.

0,1174 g gaben 8,8 ccm N bei 16° und 758 mm.

C_8H_6ClNO Gef. N (7,8) +0,27%.

Das aus dem p-Chlorbenzoacetodinitril mit Phenylhydrazin erhaltene Iminopyrazolonderivat (isomer der o-Verbindung vor. S.) bildet Nadeln vom Schmp. 185°.

0,0908 g gaben 12,7 ccm N bei 19° und 749 mm.

$C_{10}H_{11}N_2Cl$ Gef. N (15,58) +0,25%.

Das mit Benzaldehyd und Salzsäure aus p-Chlorbenzoacetodinitril dargestellte Dihydropyridinderivat bildet feine, weiße Nadeln vom Schmp. 238°.

0,0774 g gaben 7,1 ccm N bei 28° und 757 mm.

$C_{10}H_{11}Cl_2N_2$ Gef. N (9,8) +0,4%.

C. m-Chlorbenzoacetodinitril, aus m-Chlorbenzonitril wie seine Isomeren dargestellt, bildet lange derbe, bei 86° schmelzende Prismen.

0,1166 g gaben 15,4 ccm N bei 18° und 750 mm.

0,1221 g gaben 0,101 g AgCl.

$C_8H_7ClN_2$ Gef. N (15,68) +0,1; Cl (19,9) +0,55%.

Das entsprechende Cyanketon, $C_8H_4Cl^1CO^3.OH_2ON$, bildet kleine, bei 81° schmelzende Blättchen.

0,107 g gaben 7,6 ccm N bei 18° und 751 mm.

C_8H_6ClNO Gef. N (7,8) +0,25%.

¹⁾ Vgl. dies. Journ. [2] 56, 125; 78, 508 ff.

²⁾ Vgl. die Formeln der isomeren o-Verbindungen und ihrer Derivate.

v. Meyer: Zur Kenntnis der dimolekularen Nitrile. 183

Dasselbe liefert mit Benzaldehyd und wenig Natriumäthylat das Benzalderivat, $C_6H_4Cl.CO.O(CHC_6H_5).CN$, in feinen verfilzten Nadeln vom Schmp. 118° .

0,2054 g gaben 10,1 ccm N bei $22,5^\circ$ und 754 mm.

$C_{16}H_{10}ClNO$. Gef. N (5,24) +0,24%.

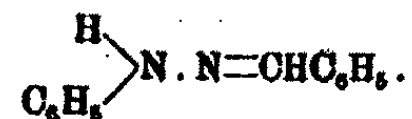
Das isomere Benzalderivat aus p-Chlorphenylcyanmethylketon kristallisiert in Nadeln vom Schmp. 125° .

0,1578 g gaben 7,45 ccm N bei $21,5^\circ$ und 760 mm.

0,0587 g gaben 0,1497 g CO_2 .

$C_{16}H_{10}ClNO$. Gef. N (5,24) +0,09; C (71,8) +0,2%.

Es sei hier bemerkt, daß die drei isomeren Chlorphenylcyanmethylketone mit Phenylhydrazin ein und dasselbe Produkt liefern, nämlich das Phenylhydrazon des Benzaldehyds:



Das aus m-Chlorbenzoacetodinitril und Phenylhydrazon erhaltene Iminopyrazolonderivat bildet weiße, bei 108° schmelzende Krystalle.

0,0525 g gaben 7,35 ccm N bei 22° und 751 mm.

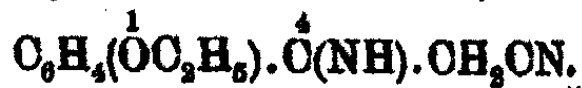
$C_{15}H_{11}ClN_2$. Gef. N (15,59) +0,01%.

Endlich sei das aus m-Chlorbenzoacetodinitril und Benzaldehyd dargestellte Dihydropyridinderivat erwähnt, das weiße, bei 248° schmelzende Nadeln bildet.

0,1004 g gaben 8,85 ccm N bei 23° und 754 mm.

$C_{16}H_{13}Cl_2N_2$. Gef. N (9,88) -0,01%.

D. p-Äthoxybenzoacetodinitril,



Zur Darstellung dieses Dinitrils wurde p-Äthoxybenzonitril (10 g), aus p-Phenetidin nach Sandmeyer gewonnen, mit überschüssigem Acetonitril (10 g) und gekörntem Natrium (7 g) in Benzol zur Wirkung gebracht; die Ausbeute erreichte einmal 94% der berechneten Menge. Die neue Verbindung kristallisiert in weißen, glänzenden Blättchen vom Schmp. $136,5^\circ$.

0,0984 g gaben 0,2516 g CO_2 und 0,0588 g H_2O .

0,0822 g gaben 10,5 ccm N bei 11° und 760 mm.

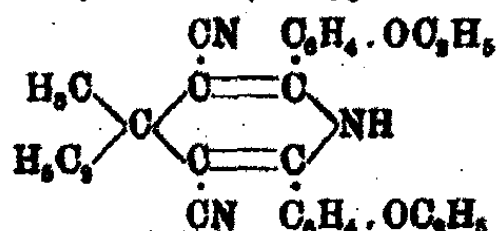
$C_{11}H_{12}N_2O$. Gef. C (70,2) -0,45; H (6,4) +0,3; N (14,9) +0,25%.

vgl. vorige Abhandlung) dargestellt: faserige Krystalle vom Schmp. 116°.

0,1095 g gaben 9,9 ccm N bei 19° und 751 mm.

$C_{10}H_{17}N_2O_2$. Gef. N (10,17) +0,06%.

Die Verbindung ist zu bezeichnen als 2,6-Diäthoxyphenyl-3,5-dicyan-4-methyläthyl-1,4-dihydropyridin mit der Formel:



E. p-Dimethylaminobenzoacetodinitril,

$C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2 \cdot C(NH) \cdot CH_2 \cdot CN$,

wurde aus p-Dimethylaminobenzonitril [aus p-Dimethylaminobenzaldehyd über das Aldoxim hergestellt¹⁾], Acetonitril und Natrium in mittelguter Ausbeute erhalten: schwach gelbe Blättchen vom Schmp. 210°.

0,0849 g gaben 0,2181 g CO_2 und 0,059 g H_2O .

0,05455 g gaben 11,05 ccm N bei 22,5° und 750 mm.

$C_{11}H_{13}N_3$. Gef. C (70,56) -0,5; H (6,95) +0,7;
N (22,46) +0,01%.

Das mittels Salzsäure daraus entstandene Cyanketon,

$C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot ON$,

bildet glänzende Blättchen vom Schmp. 166°.

0,0785 g gaben 9,85 ccm N bei 22,5° und 752 mm.

$C_{11}H_{13}N_2O$. Gef. N (14,9) +0,06%.

3. Zur Kenntnis der Hydrazinderivate des Acetodinitrils.

[Bearbeitet von Elis. Spreckels.²⁾]

Während nach der Untersuchung Friedrichs³⁾ Benzoesowie p-Toluacetodinitril sich mit Hydrazin im Verhältnis von je 1 Mol. unter Austritt von 1 Mol. Ammoniak vereinigen und Verbindungen von bestimmter Konstitution liefern, war die letztere für die aus Acetodinitril und Hydrazin⁴⁾ hervorgehenden Substanzen noch nicht ermittelt. Die drei damals beschriebenen isomeren Verbindungen wurden mit

¹⁾ Ber. 37, 1739.

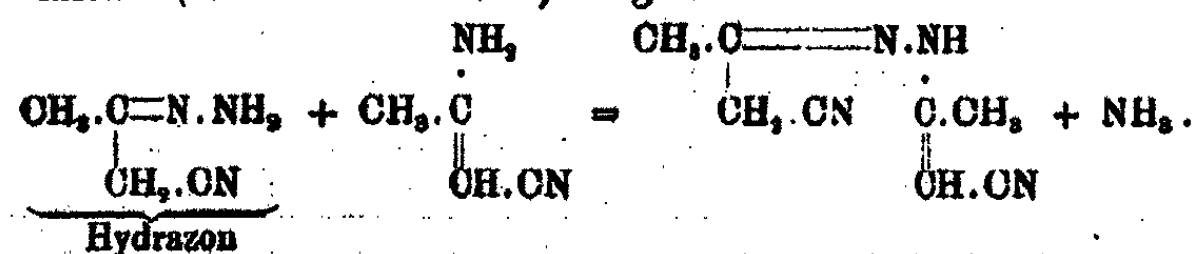
²⁾ Dissertation, S. 25 ff.

³⁾ Dies. Journ. [2] 90, 2 ff.

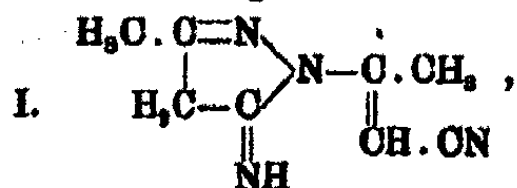
⁴⁾ E. v. Meyer, dies. Journ. [2] 52, 97 ff.

A, B, und C bezeichnet; B konnte jetzt nicht gewonnen werden. Die Zusammensetzung von A und von $C = C_6H_{10}N_4$ erklärt sich durch Vereinigung von 2 Mol. Acetodinitril und 1 Mol. Hydrazin unter Austritt von 2 Mol. Ammoniak. Die Substanz C entsteht aus der zunächst gebildeten Substanz A durch Kochen mit konz. Salzsäure. Auf Grund mehrerer Reaktionen konnte Verfasserin die Konstitution von A und von C mit einiger Wahrscheinlichkeit feststellen.

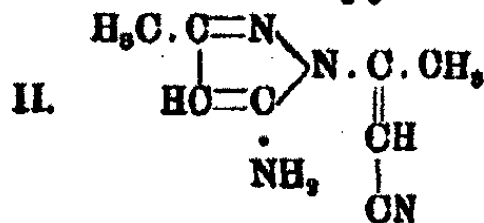
Man geht von der Annahme aus, daß zunächst das Hydrazon des Acetodinitrils entsteht, das weiter mit 1 Mol. des Dinitrils (in der Aminoform) reagiert:



Diese Zwischenverbindung geht nun durch Wanderung des Iminowasserstoffs an den Stickstoff des Cyans über in ein Iminopyrazolonderivat folgender Formel:

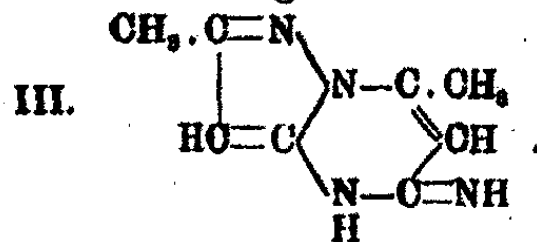


das auch als tautomeres Aminopyrazolonderivat:

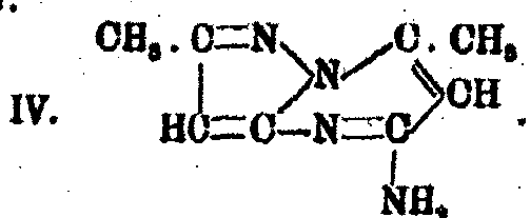


betrachtet werden kann. Der einwertige Rest des Dinitrils („Acetodinitrilo-“) ist also an Stelle des Iminowasserstoffs im 4-Methyl-2-iminopyrazolon oder im 4-Methyl-2-aminopyrazol eingetreten.

Die Umsetzung von A in C läßt sich bei Annahme der Formel II durch Wanderung eines Aminowasserstoffs an das Cyan des Dinitrils durch folgende Formel erklären:



Neben dieser Formel kann auch die desmotrope als Folge der Wanderung des —N— -Wasserstoffs zum Imid O=NH in Betracht kommen:

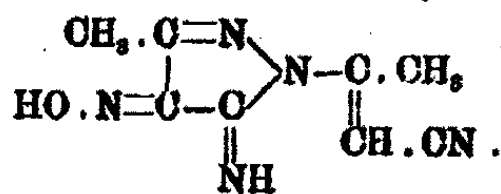


In diesen Formeln (III und IV) erscheint mit dem Pyrazolkern ein Dihydropyrimidinkern verbunden. Inwieweit die Auffassung der Hydrazinderivate A und O sich mit dem chemischen Verhalten in Einklang bringen läßt, geht aus den folgenden Versuchen hervor.

a) Substanz A und salpetrige Säure.

In schwach salzsaurer, eiskalter Lösung erweist sich die Verbindung mit Natriumnitrit diazotierbar, indem durch Eingießen dieser Flüssigkeit in alkalische Resorcinlösung ein dunkelrotgelber Farbstoff ausfällt. Die Bildung der Diazoniumverbindung setzt die Zusammensetzung von A nach Formel II voraus.

Läßt man dagegen Salpetrigsäuregas auf die alkoholische Lösung von A, also bei Abwesenheit von Salzsäure, einwirken, so scheidet sich ein roter Niederschlag ab, der, nach dem Auswaschen mit lauwarmem Alkohol heller geworden, analysiert wurde. Er schmilzt unter Zersetzung bei 167° , löst sich in Natronlauge ohne sich zu zersetzen. Die Löslichkeit in Natronlauge spricht dafür, daß A nach Formel I reagiert hat, und zwar daß an Stelle der 2 Atome Wasserstoff des Methylens (OH_2) das Isonitrosoradikal (NOH) eingetreten ist:



Die Analyse ergab dieser Formel entsprechende Werte.

0,1102 g gaben 0,2088 g CO_2 und 0,0484 g H_2O .

0,055 g gaben 18,1 ccm N bei $23,5^\circ$ und 751 mm.

0,06695 g gaben 22,1 ccm N bei 28° und 751 mm.

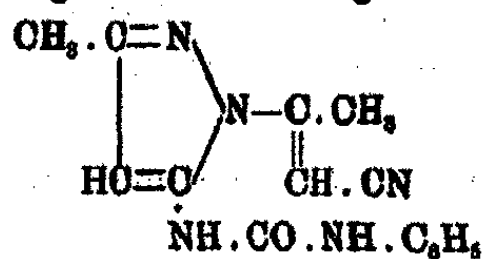
$\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_2\text{O}$. Gef. C (50,26) +0,05; H (4,7) +0,2;
N (36,65) -0,09 und -0,07%.

b) A und Essigsäureanhydrid.

Bei dieser Reaktion wird in der Siedehitze, wie eine Stickstoffbestimmung ergab, leicht 1 Atom Wasserstoff durch Acetyl ersetzt; bei Annahme von Formel I kann es sich nur um das Iminowasserstoffatom handeln, bei II um eins der Aminogruppe. Das mit Alkohol gewaschene Produkt bildet weiße, filzige, seidengänzende Nadeln vom Schmp. 140°.

c) A und Phenylisocyanat ($C_6H_5N:CO$).

Beide Verbindungen vereinigen sich in trockenem, heißem Benzol leicht zu einem einheitlichen Produkt, das aus kochendem Alkohol in Nadelbüscheln vom Schmp. 188° kristallisiert; es ist in kaltem Alkohol, Äther, Benzol sehr schwer löslich. Die Bildung einer Isomeren wurde nicht beobachtet. Bei Annahme von II ergibt sich die folgende Zusammensetzung:



0,0786 g gaben 17,85 ccm N bei 25° und 745 mm.

$C_{16}H_{16}N_2O$. Gef. N (24,9) -0,2%

Chemisches Verhalten der Substanz O.

In schwach salzsaurer Lösung zeigte sich O diazotierbar; mit alkalischem Resorcin lieferte die Diazoniumlösung einen dunkelbraunen Farbstoff. Eine Nitroso- (oder Isonitro-) Verbindung aus C zu gewinnen, gelang nicht.

Mit kochendem Essigsäureanhydrid ging O in ein Monoacetylderivat über, das aus Alkohol in weißen, bei 106° schmelzenden Nadeln kristallisiert; ein anderes Produkt wurde nicht beobachtet.

0,0749 g gaben 18,55 ccm N bei 21,5° und 748 mm.

$C_{10}H_{12}N_2O$. Gef. N (27,45) -0,1%

Das Acetyl kann nur die Stelle eines Wasserstoffs des Imids (Formel III) oder des Amids (Formel IV) einnehmen.

Mit Phenylisocyanat liefert O nur eine Verbindung, deren Bildung sich durch Eingreifen des ersteren in die

v. Meyer: Zur Kenntnis der dimolekularen Nitrile. 189

Imino- (III) oder die Aminogruppe (IV) erklären läßt (z. B. Übergang von $\text{C}-\text{NH}_2$ in $\text{C}-\overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{N}}}-\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$). Aus Alkohol krystallisiert das Produkt in weißen, bei 187° schmelzenden Nadeln.

0,0576 g gaben 12,85 ccm N bei $21,5^\circ$ und 744 mm.

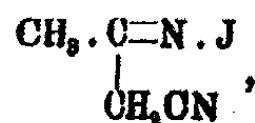
$\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{N}_2\text{O}$. Gef. N (24,9) $-0,22\%$.

4. Stickstoffhalogenderivate der Dinitrile.

[Bearbeitet von Ellis Spreckels.¹⁾]

Zuerst sind Abkömmlinge des Acetodinitrils beschrieben worden, die Chlor bzw. Brom mit Stickstoff verbunden enthalten.²⁾ Sie entstehen durch Einwirkung von Hypochlorit oder Hypobromit auf die wäßrige Lösung des Dinitrils.

Das noch unbekannte, leicht zersetzliche Jodacetodinitril,



bildet sich durch vorsichtigen Zusatz der nicht völlig genügenden Menge Jod in Jodkaliumlösung zu wäßrigem Acetodinitril (bei Zimmertemperatur). Die weiße, schnell abgesaugte, mit wenig Wasser gewaschene Fällung ist analysenrein, schmilzt bei 85° .

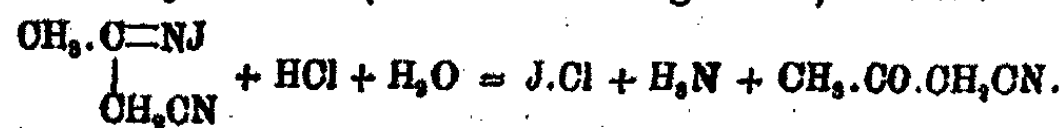
0,1256 g gaben 15 ccm N bei 20° und 751 mm.

0,1147 g gaben 13,1 ccm N bei $13,5^\circ$ und 758 mm.

0,0854 g gaben 0,0956 g AgJ.

$\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2\text{J}$. Gef. N (13,47) $-0,01$, $-0,02$; J (61,04) $-0,5\%$.

Das Jodacetodinitril scheidet mit wäßriger Salzsäure sämtliches Jod ab in der Form von Chlorjod (oder unterjodiger Säure), so daß man durch Titration mit Natriumhyposulfit die Menge Jod bestimmen kann. Die Zersetzungsgleichung zeigt, daß durch die Salzsäure gleichzeitig Ammoniak abgespalten wird und Cyanaceton (das weiter zerlegt wird) entsteht:



¹⁾ Dissertation, S. 9 ff. und S. 47 ff.

²⁾ Dies. Journ. [2] 52, 85 ff.

190 v. Meyer: Zur Kenntnis der dimolekularen Nitrile.

Das Chlorjod bedarf bei der Titration 2 Mol. Thiosulfat:



Bei Gegenwart von Jodkalium scheiden alle N-Halogen-derivate der Dinitrile mit Salzsäure Jod ab, durch dessen Titration der Gehalt an mit Stickstoff verbundenem Halogen quantitativ zu ermitteln ist; man hat dabei auf 2 Atome gefundenen Jods 1 Atom Halogen zu berechnen.

Ergebnisse der Analysen.

Chloracetodinitril.

0,1509 g verbrauchten 26 cem Thiosulfat (1 cem entspr. 0,01269 g J).

0,0907 g verbrauchten 15,2 cem Thiosulfat.

$\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_2\text{Cl}$. Gef. Cl (30,47) +0,02, -0,7%.

Bromacetodinitril.

0,0851 g verbrauchten 4,26 cem Thiosulfat (1 cem = 0,01904 g Br).

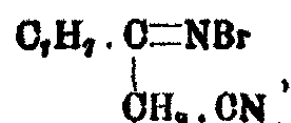
$\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_2\text{Br}$. Gef. Br (49,7) +0,14%.

Jodacetodinitril.

0,1284 g verbrauchten 11,9 cem Thiosulfat (wie oben).

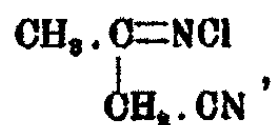
$\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_2\text{J}$. Gef. J (61,04) -0,6%.

Auch das von Probst dargestellte Bromtoluacetodinitril,



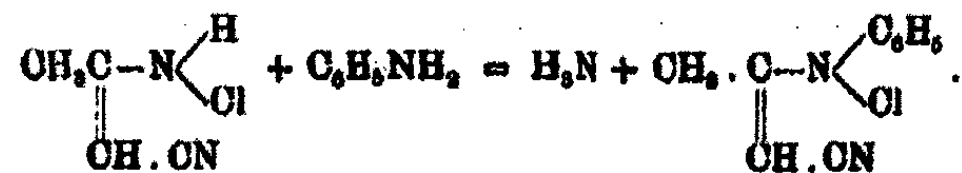
ließ mit Jodkalium und Salzsäure das Brom bestimmen; zugleich konnte das Spaltungsprodukt, $\text{C}_7\text{H}_7 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2\text{CN}$, gefaßt werden.

Als bemerkenswert sei die Beobachtung verzeichnet, daß das N-Chloracetodinitril,



mit Anilin in schwach essigsaurer Lösung so reagiert, daß ein Chlorphenylacetodinitril, $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{Cl}(\text{C}_6\text{H}_5)$, entsteht, das sein Chloratom, aber auch das Phenyl, offenbar in Bindung mit Stickstoff enthält. Mit Jodkalium und Salzsäure erhält man eine Jodmenge, die, auf aktives Chlor umgerechnet, 18,61% und 18,63% ergibt, während 18,45% darin enthalten sind.

Man darf wohl annehmen, daß das N-Chloracetodinitril mit Anilin in der „Aminofom“ wirkt:



Die Beobachtungen sollen später erneuert und ergänzt werden.

5. N-Arylderivate der Dinitrile.

[Bearbeitet von Elis. Spreckels.]

Eine Reihe solcher Verbindungen war von Schumacher¹⁾ aus Acetodinitril dargestellt worden, und zwar durch Zufügen wäßriger Lösungen der Salze aromatischer Basen (Anilin u. a.) zu dem in Wasser gelösten Dinitril. — Aus Benzoacetodinitril vermochte er entsprechende Abkömmlinge nicht zu gewinnen. Dies gelingt nun durch Erhitzen dieses Dinitrils oder des p-Toluacetodinitrils in Weingeist mit essigsauerm Anilin auf 120°—180° (im Rohr).

N-Phenylbenzoacetodinitril,

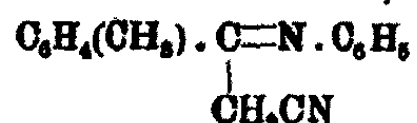


wurde aus Alkohol-Äther in gelblichweißen Krystallen vom Schmp. 187° erhalten.

0,0917 g gaben 9,7 ccm N bei 18° und 766 mm.

$\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{N}_2$. Gef. N (12,7) —0,18%.

N-Phenyl-p-Toluacetodinitril,



ebenso krystallisierend, hat den Schmp. 189°.

0,0871 g gaben 0,268 g CO_2 und 0,0481 g H_2O .

0,0758 g gaben 7,7 ccm N bei 14° und 760 mm.

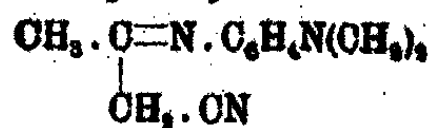
$\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{N}_2$. Gef. C (82,05) +0,29; H (5,98) +0,2;
N (11,95) +0,02%.

¹⁾ Dies. Journ. [2] 78, 499.

192 v. Meyer: Zur Kenntnis der dimolekularen Nitrile.

Von neuen N-Arylderivaten des Acetodinitrils seien folgende kurz beschrieben:

p-Dimethylaminophenylacetodinitril,

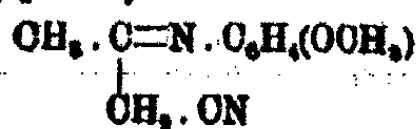


durch Vermischen wässriger Lösungen von Acetodinitril und salzsaurem p-Dimethylphenylendiamin leicht zu erhalten, kristallisiert aus verdünntem Alkohol in schwach rötlichen Blättchen vom Schmp. 151°.

0,0898 g gaben 16,2 ccm N bei 10° und 748 mm.

$\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{N}_3$. Gef. N (20,9) +0,25%.

N-p-Methoxyphenylacetodinitril,



wird durch Wechselwirkung von Acetodinitril und salzsaurem p-Anisidin in wässriger Lösung als Fällung gewonnen, die aus Alkohol schwach rötliche Nadeln vom Schmp. 128° liefert.

0,1009 g gaben 18,1 ccm N bei 18° und 752 mm.

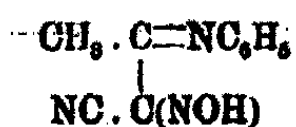
$\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{O}$. Gef. N (14,9) +0,18%.

Mit o-Anisidin scheint die Reaktion anders zu verlaufen; sie bedarf noch der Aufklärung.

Einwirkung von salpetriger Säure auf N-Phenylacetodinitril.

Diese Reaktion, in Eisessiglösung mit Salpetrigsäuregas unter Abkühlung ausgeführt, liefert nach Versetzen der Lösung mit Wasser ein dunkelrotes Gemisch von zwei Verbindungen, deren eine in Natronlauge lösliche von der anderen, darin unlöslichen, leicht zu trennen ist.

Die erste, durch verdünnte Salzsäure als hellgelbe, in Alkohol, Äther, Aceton lösliche Fällung erhalten, ist mutmaßlich das Isonitrosoderivat des N-Phenylacetodinitrils,



Die Löslichkeit in Natronlauge und seine Analyse sprechen dafür.

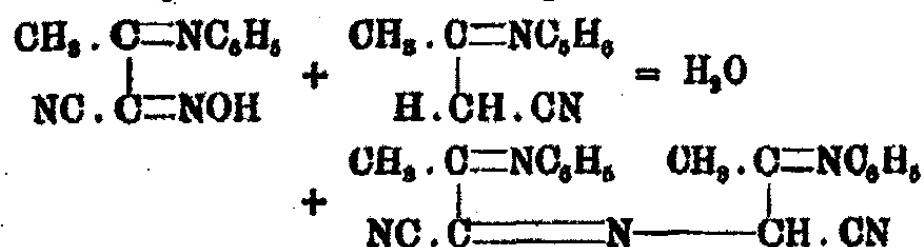
v. Meyer: Zur Kenntnis der dimolekularen Nitrile. 193

0,0867 g gaben 0,2029 g CO₂ und 0,0418 g H₂O.

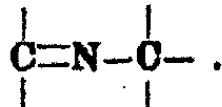
0,1161 g gaben 22,6 ccm N bei 15° und 754 mm.

C₁₀H₈N₂O. Gef. C (64,15) -0,32; H (4,81) +0,58;
N (22,46) + 0,07%.

Die von Natronlauge nicht gelöste Verbindung, aus Alkohol als ziegelrotes Pulver vom Schmp. 270° erhalten, entsteht offenbar aus dem oben beschriebenen Isonitrosoderivat durch Wechselwirkung mit noch nicht verändertem N-Phenylacetodinitril gemäß der Gleichung:



Für diese Bildungsweise spricht außer der Zusammensetzung die Beobachtung, daß man mehr von dieser Verbindung als von der anderen erhält, wenn man während des Einleitens der salpetrigen Säure nach Bildung einer geringen Menge Isonitrosoverbindung allmählich das N-Phenylderivat des Dinitrils weiter einträgt. Die starke Färbung deutet wohl auf die chromophore Atomgruppe:

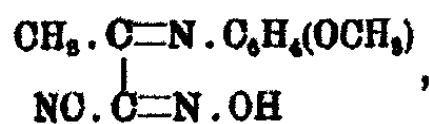


0,1044 g gaben 0,2804 g CO₂ und 0,0558 g H₂O.

0,0847 g gaben 16,2 ccm N bei 16° und 748 mm.

C₁₀H₁₁N₂. Gef. C (73,4) -0,15; H (5,2) +0,75;
N (21,41) +0,27%.

Aus dem obigen p-Methoxyphenylacetodinitril gelang nur die Darstellung des in Natronlauge löslichen Isonitrosoderivates,



welches aus Alkohol in gelben, bei 155° schmelzenden Nadeln krystallisierte.

0,0709 g gaben 11,4 ccm N bei 7° und 752 mm.

C₁₁H₁₁N₂O₂. Gef. N (19,35) -0,15%.

Dresden, August 1915.

Mitteilung aus dem II. chemischen Institut der
Universität Budapest.

Zur Kenntnis des Trimethylgallusaldehyds und des
Syringaldehyds;

von

F. Mauthner.

Nachdem der Trimethylgallusaldehyd¹⁾ und der Syringaldehyd²⁾ durch früher mitgeteilte Synthesen leicht zugängliche Verbindungen geworden sind, stellte ich bereits vor einiger Zeit die Untersuchung³⁾ der Einwirkung der magnesiumorganischen Verbindungen auf den Trimethylgallusaldehyd in Aussicht, welche Untersuchung ich wegen anderer Arbeiten erst jetzt zu Ende führen konnte. Diese Untersuchung hatte ergeben, daß die Einwirkung der magnesiumorganischen Verbindungen auf den Trimethylgallusaldehyd in normaler Weise erfolgt und zur Bildung der entsprechenden sekundären Alkohole führt. Bei der Einwirkung von Magnesiummethyljodid auf den Trimethylgallusaldehyd entstand das 3,4,5-Trimethoxyphenylmethylecarbinol. Die Konstitution dieser Verbindung konnte dadurch festgestellt werden, daß es durch Oxydation mittels Beckmannscher Mischung zum 3,4,5-Trimethoxyacetophenon führte. Die Konstitution dieser Verbindung habe ich schon früher⁴⁾ durch zwei verschiedene Synthesen bestimmt. In der Reaktion zwischen Magnesiumäthyljodid und dem Trimethylgallusaldehyd entsteht das 3,4,5-Trimethoxyphenyläthylecarbinol. Bei der Oxydation dieser letzteren Verbindung entstand das 3,4,5-Trimethoxyphenyläthylketon, welches in Form eines Öles erhalten und durch sein Paranitrophenylhydrazon charakterisiert wurde. Außerdem wurde die Synthese mehrerer vom Trimethylgallusaldehyd sich

¹⁾ F. Mauthner, Ber. 41, 920 (1908).

²⁾ F. Mauthner, Ann. Chem. 395, 278.

³⁾ F. Mauthner, Ber. 41, 2588 (1908).

⁴⁾ Dies. Journ. [2] 82, 275 (1910).

ableitender Chalkone durchgeführt, da der Trimethylgallusaldehyd zur Synthese von Flavonen ein zweckmäßiger Ausgangskörper sein dürfte. Nach dem Verfahren von Kostaneki¹⁾ entstand bei der Kondensation des Trimethylgallusaldehyds mit Trimethylgallacetophenon in alkoholischer Lösung bei Gegenwart von konz. Natronlauge das 3',4',5'-3,4,5-Hexamethoxychalkon. Bei der Kondensation des Trimethylgallusaldehyds mit Acetoveratrol unter den obigen Versuchsbedingungen entstand das 4',5'-3,4,5-Pentamethoxychalkon. Anschließend an diese Versuche wurde noch die Einwirkung von Nitromethan auf den Trimethylgallusaldehyd und Syringaaldehyd untersucht, wobei Nitrostyrole²⁾ entstehen, welche für spätere Synthesen als Ausgangskörper dienen sollen. Aus dem Trimethylgallusaldehyd entsteht bei der Kondensation mit Nitromethan in alkoholisch-alkalischer Lösung das 3,4,5-Trimethoxynitrostyrol. Auch beim Syringaaldehyd erfolgt die obige Reaktion, ohne daß man die Hydroxylgruppe zuerst acetylieren müßte, mit der gleichen Leichtigkeit und lieferte das 4-Oxy-3,4-dimethoxynitrostyrol.

Experimenteller Teil.

3,4,5-Trimethoxyphenylmethylecarbinol.

Wegen der Schwerlöslichkeit des Trimethylgallusaldehyds in Äther wurde die benzolische Lösung desselben auf die in üblicher Weise dargestellte ätherische Methylmagnesiumjodidlösung einwirken gelassen.

Aus 1,5 g Magnesiumspänen, 9 g Jodmethyl und 60 ccm absolutem Äther wurde eine Methylmagnesiumjodidlösung hergestellt. Das Reaktionsgefäß wurde durch Eiswasser gut abgekühlt und eine Lösung von 10 g scharf getrocknetem Trimethylgallusaldehyd in 50 ccm trockenem Benzol durch einen Tropftrichter langsam hinzutropfen gelassen, wobei während der ganzen Reaktion kräftig der Kolben umgeschüttelt wurde. Nachher wurde das Reaktionsgemisch noch $\frac{1}{2}$ Stunde lang auf dem Wasserbade erwärmt und dann der Kolbeninhalt mit Eiswasser und verdünnter Schwefelsäure zersetzt. Die Flüssig-

¹⁾ Ber. 31, 698; 32, 311.

²⁾ K. W. Rosenmund, Ber. 42, 4778 (1909).

196 Mauthner: Zur Kenntnis d. Trimethylgallusaldehyds.

keit wurde mit Äther gut ausgezogen und die ätherische Lösung zur Entfernung von eventuell kleinen Mengen unveränderten Trimethylgallusaldehyds zuerst mit einer konzentrierten und dann mehrere Male mit einer 10prozent. Bisulfidlösung gut durchgeschüttelt. Die ätherische Lösung wurde hierauf nochmals mit verdünnter Natronlauge gewaschen und mit entwässertem Natriumsulfat getrocknet. Der Äther wurde abdestilliert und der ölige Rückstand der fraktionierten Destillation im Vakuum unterworfen. Die Substanz ging als farbloses Öl bei 11 mm Druck und 179°–180° über. Zur Analyse wurde die Substanz nochmals fraktioniert destilliert. Ausbeute 65%.

0,1607 g gaben 0,8844 g CO₂ und 0,1064 g H₂O.

Berechnet für C ₁₁ H ₁₆ O ₄ :		Gefunden:
C	62,28	62,48 %
H	7,54	7,85 „

Nach der Analyse stellt das Produkt das 3,4,5-Trimethoxyphenylmethylcarbinol dar, dessen Konstitution noch dadurch festgestellt wurde, daß es durch Oxydation mittels Chromsäuregemisch in das 3,4,5-Trimethoxyacetophenon übergeführt wurde. Die so erhaltene Verbindung erwies sich identisch mit dem früher schon von mir dargestellten Trimethylgallacetophenon. 3,2 g des Öles wurden mit einer Beckmannschen Mischung aus 4,7 g Kaliumbichromat, 3,9 g Schwefelsäure und 30 ccm Wasser zusammenschüttelt unter äußerer Kühlung, so daß die Temperatur 60° nicht übersteige. Nach dem Erkalten des Gemisches wird die Lösung mit Äther ausgeschüttelt und mit Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird abdestilliert, wobei ein schwach gelb gefärbtes Öl zurückbleibt, welches bald erstarrt. Um ölige Bestandteile zu entfernen, wird die Substanz auf einen Tonteller gepreßt und zur weiteren Reinigung aus Ligroin umkrystallisiert.

0,1658 g gaben 0,8802 g CO₂ und 0,0992 g H₂O.

Berechnet für C ₁₁ H ₁₄ O ₄ :		Gefunden:
C	62,85	62,54 %
H	6,66	6,88 „

Durch den bei 72° liegenden Schmelzpunkt, die Analyse und das Nitrophenylhydrazon konnte es mit dem früher schon von mir beschriebenen Trimethylgallacetophenon identifiziert werden.

3,4,5-Trimethoxyphenyläthylcarbinol.

Die Darstellung obiger Verbindung wurde wie folgt ausgeführt: 1,5 g Magnesium, 10 g Jodäthyl und 70 ccm Äther wurden in bekannter Weise zur Reaktion gebracht. In die durch Eiswasser abgekühlte Masse ließ man eine Lösung von 10 g Trimethylgallusaldehyd in 50 ccm Benzol durch einen Tropftrichter unter kräftigem Schütteln langsam hinzutropfen. Nachher wurde noch eine halbe Stunde lang das Reaktionsgemisch auf dem Wasserbade erwärmt, dann der Kolbeninhalt mit Eiswasser und verdünnter Schwefelsäure zersetzt. Die Flüssigkeit wurde mit Äther ausgezogen und die Lösung zuerst mit konzentrierter, dann mit verdünnter Bisulfidlösung öfter durchgeschüttelt. Die ätherische Lösung wurde dann mit verdünnter Natronlauge gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels wurde das zurückbleibende Öl im Vakuum fraktioniert destilliert. Das Produkt ging als farbloses Öl unter 11 mm Druck bei 184°—185° über. Das zur Analyse dienende Präparat wurde nochmals fraktioniert. Ausbeute 60%.

0,1514 g gaben 0,3588 g CO₂ und 0,1057 g H₂O.

Berechnet für C ₁₁ H ₁₆ O ₄ :		Gefunden:
C	68,71	68,71 %
H	7,96	7,75 „

Zur Konstitutionsbestimmung wurde das obige Präparat der Oxydation unterworfen, wobei das 3,4,5-Trimethoxyphenyläthylketon resultierte, welches in Form seines Nitrophenylhydrazons isoliert wurde.

2,9 g des 3,4,5-Trimethoxyphenyläthylcarbinols wurden mit einer Lösung von 4,8 g Kaliumbichromat in 25 g Wasser und 8,6 g konzentrierter Schwefelsäure durchgeschüttelt, wobei durch äußere Kühlung dafür gesorgt wurde, daß die Temperatur nicht über 60° steige. Nach dem Erkalten wurde die Flüssigkeit mit Äther ausgeschüttelt und die ätherische Lösung mit Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel ließ nach dem Abdestillieren ein schwach gelb gefärbtes Öl zurück. Das Produkt (3 g) wurde in 20 ccm 50 prozent. Essigsäure gelöst und mit 2 g Paranitrophenylhydrazin, in 20 ccm 50 prozent. Essigsäure gelöst, versetzt. Nach kurzem Erwärmen schied sich das Konden-

198 Maathner: Zur Kenntnis d. Trimethylgallusaldehyds.

sationsprodukt aus, welches abfiltriert, getrocknet und zur weiteren Reinigung aus Alkohol umkrystallisiert wurde.

0,1629 g gaben 0,8589 g CO₂ und 0,0818 g H₂O.

0,1114 g gaben 11,8 ccm N bei 22° und 766 mm.

Berechnet für C ₁₆ H ₂₁ O ₆ N ₃ :		Gefunden:
C	60,16	60,11 %
H	5,84	5,47 "
N	11,69	11,98 "

Das Nitrophenylhydrazon bildet rotbraune Nadeln, die bei 170°—171° schmelzen. Die Substanz ist leicht löslich in Alkohol und Benzol. In Ligroin ist die Verbindung sehr schwer löslich, in Petroläther unlöslich.

3',4',5'-3,4,5-Hexamethoxychalkon.

Das zur Darstellung obiger Verbindung nötige Trimethylgallacetophenon wurde nach dem früher angegebenen Verfahren¹⁾ dargestellt.

Die Kondensation wurde wie folgt ausgeführt: 1,8 g Trimethylgallusaldehyd und 1,1 g Trimethylgallacetophenon wurden in 46 ccm Alkohol gelöst. Bei gewöhnlicher Temperatur wurden 10 g 50 prozent. Natronlauge zur Lösung hinzugefügt und über Nacht an einem warmen Orte stehen gelassen, wobei das Produkt in gelben Blättchen sich ausschied. Ausbeute 2 g. Zur weiteren Reinigung wurde die Substanz aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert.

0,1516 g gaben 0,8601 g CO₂ und 0,0888 g H₂O.

Berechnet für C ₂₁ H ₂₄ O ₇ :		Gefunden:
C	64,94	64,71 %
H	6,18	6,10 "

Das Chalkon krystallisiert in schwach gelb gefärbten Blättchen, die bei 128°—129° schmelzen. Die Verbindung ist leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol. In Petroläther ist die Substanz in der Wärme auch schwer löslich. Konzentrierte Schwefelsäure nimmt es mit blutroter Farbe auf.

4',5'-3,4,5-Pentamethoxychalkon.

Das zu nachfolgenden Versuchen nötige Acetoveratrol wurde nach der Friedel und Craftschen Synthese²⁾ gewonnen.

¹⁾ Dies. Journ. [2] 82, 278 (1910).

²⁾ Gattermann, Ber. 82, 1199 (1890).

Mauthner: Zur Kenntnis d. Trimethylgallusaldehyds. 199

Zur Kondensation wurden 1,1 g Acetoveratrol und 1,2 g Trimethylgallusaldehyd in 20 ccm Alkohol gelöst. Dann wurden 5 g 50prozent. Natronlauge hinzugefügt und bis zum nächsten Tage an einem warmen Orte stehen gelassen, wobei sich das Kondensationsprodukt ausschied. Das Rohprodukt wurde aus Alkohol umkrystallisiert. Ausbeute 1,8 g.

0,1604 g gaben 0,8940 g CO_2 und 0,0892 g H_2O .

Berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_4$:		Gefunden:
C	67,08	66,99%
H	6,14	6,22 „

Die Substanz krystallisiert in hellgelben Blättchen, die bei 181° — 182° schmelzen. Die Verbindung ist leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol. In Ligroin löst sich die Substanz leicht in der Wärme. Petroläther löst den Körper in der Wärme auch nur wenig. In konzentrierter Schwefelsäure ist das Chalkon mit blutroter Farbe löslich.

3,4,5-Trimethoxynitrostyrol.

Die Kondensation der nachfolgenden Aldehyde wurde entsprechend den Angaben von Rosenmund¹⁾ ausgeführt.

6 g Trimethylgallusaldehyd wurden in 80 ccm absolutem Alkohol gelöst und zur Lösung 4 g Nitromethan hinzugefügt. Die Lösung wurde durch ein Kältegemisch auf -5° abgekühlt und langsam aus 8 g Kaliumhydroxyd, 8 ccm Wasser und 20 ccm Alkohol bereitete alkoholische Kalilösung hinzugefügt, wobei darauf geachtet wurde, daß die Temperatur nicht über -5° steige. Das Gemisch wurde eine Viertelstunde lang bei 0° stehen gelassen, hierauf 50 ccm Wasser und etwas Eis hinzugefügt. Eine ebenfalls durch Eisstücke abgekühlte Mischung von 100 ccm konz. Salzsäure und 300 ccm Wasser wurde zur obigen Lösung unter Umrühren hinzugefügt, wobei sich das Nitrostyrol ausscheidet. Man läßt es $\frac{1}{4}$ Stunde lang stehen, saugt ab, wäscht gut mit Wasser aus und trocknet es auf dem Tonteller. Zur weiteren Reinigung wird es aus Alkohol umkrystallisiert. Ausbeute 80%.

0,1960 g gaben 0,2754 g CO_2 und 0,0675 g H_2O .

0,1920 g gaben 9,0 ccm N bei 14° und 770 mm.

¹⁾ A. u. O.

200 Mauthner: Zur Kenntnis d. Trimethylgallusaldehyds.

Berechnet für $C_{11}H_{13}O_3N$:		Gefunden:
C	55,28	55,22 %
H	5,48	5,54 "
N	5,85	5,56 "

Das Styrol löst sich leicht in Alkohol und Äther. In warmem Ligroin löst sich der Körper leicht, ist dagegen in warmem Petroläther nur schwer löslich. Gelbe, bei 119° — 120° schmelzende Blättchen. Konzentrierte Schwefelsäure nimmt es mit roter Farbe auf.

4-Oxy-3,5-dimethoxynitrostyrol.

2 g Syringaaldehyd und 1 g Nitromethan wurden in 5 ccm Alkohol gelöst. Die mit Hilfe einer Kältemischung auf -5° abgekühlte Lösung wird mit einer Mischung aus 2 g Kaliumhydroxyd, 2 ccm Wasser und 5 ccm Alkohol versetzt, wobei man darauf achtet, daß die Temperatur nicht über -5° steige. Nachher wird das Reaktionsgemisch $\frac{1}{4}$ Stunde lang in der Kältemischung stehen gelassen, dann mit 12 ccm Wasser und einigen Eisstücken versetzt. Das Gemisch wird in eine durch Eisstücke abgekühlte Lösung von 25 ccm konz. Salzsäure und 75 ccm Wasser gegossen, wobei sich das Kondensationsprodukt abscheidet. Die abgenutzte Krystallmasse wird auf dem Tonteller getrocknet und aus Alkohol umkrystallisiert. Ausbeute 69%.

0,1186 g gaben 0,2280 g CO_2 und 0,0498 g H_2O .

0,1825 g gaben 7,4 ccm N bei 21° und 772 mm.

Berechnet für $C_{10}H_{11}NO_5$:		Gefunden:
C	58,88	58,52 %
H	4,88	4,87 "
N	6,22	6,34 "

Die Verbindung krystallisiert in kleinen gelben Blättchen, die bei 115° — 116° schmelzen. Der Körper löst sich leicht in Alkohol, Äther, Benzol und Ligroin. In Petroläther ist die Substanz in der Wärme auch nur wenig löslich. In konzentrierter Schwefelsäure löst sie sich mit violetter Farbe.

3,5-Dimethoxy-4-acetoxy-(α)-benzoyliminozimtsäureanhydrid.

2,6 g Syringaaldehyd, 2,6 g Hippursäure und 1,5 g wasserfreies Natriumacetat wurden in einem Porzellanmörser innig

Mauthner: Zur Kenntnis d. Trimethylgallusaldehyds. 201

verrieben. Das Gemisch wurde mit 6,5 ccm Essigsäureanhydrid übergossen und im siedenden Wasserbade 2 Stunden lang erwärmt. Nach dem Abkühlen wurde das Produkt abgesogen, mit Alkohol und Wasser gut ausgewaschen. Zur weiteren Reinigung wird es aus Alkohol umkrystallisiert. Ausbeute 1,8 g. Wie die nachfolgende Analyse zeigt, erfolgt bei der Kondensation auch eine Acetylierung der freien Hydroxylgruppe im Benzolkern.

0,1517 g gaben 0,8687 g CO_2 und 0,0657 g H_2O .

0,1478 g gaben 5,25 ccm N bei 18° und 766 mm.

Berechnet für $\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{NO}_6$:		Gefunden:
C	65,89	65,87 %
H	4,68	4,81 „
N	8,81	4,18 „

Die Verbindung bildet citronengelbe Nadeln, die bei 212° bis 213° schmelzen; sie löst sich leicht in der Wärme in Alkohol, Benzol und Ligroin. Warmer Petroläther löst sie nur schwer. Von konzentrierter Schwefelsäure wird sie mit roter Farbe aufgenommen.

Der experimentelle Teil dieser Arbeit ist von Herrn G. Szönyi ausgeführt worden.

Budapest, 10. Juli 1915.

Beitrag zur Oxydation phenolartiger Substanzen;

von

Adolf Jolles.

[Aus dem chem. Laboratorium von Prof. A. Jolles in Wien.]

An anderer Stelle beschrieb ich eine neue Reaktion des Harnindikans¹⁾ die darauf beruht, daß die Indoxylschwefelsäure des Harns bei Gegenwart von Thymol durch Einwirkung der Eisenchloridsalzsäure nicht in gewöhnlichen Indigo, sondern in eine andere, die Reaktionsflüssigkeit schön violett färbende Substanz übergeht. Ich habe diese Reaktion näher untersucht, einesteils, um sie womöglich der quantitativen Indikanbestimmung im Harn dienstbar zu machen, andernteils, weil dieselbe auch an sich dem Organiker Interesse bietet.

Da aus Thymol allein bei Einwirkung von Eisenchlorid in stark saurer Lösung keine gefärbte Substanz entsteht, so konnte die Violettfärbung bei der oben beschriebenen Reaktion nur von der gemeinsamen Oxydation des Indoxyls und Thymols herrühren. Es ist nun durch die Untersuchungen P. Friedländers²⁾ bekannt, daß sich Indoxyl mit Phenolen zu „Zweikernchinonen“ vereinigt, die entweder dem indigoiden Typus oder dem isomeren indolignoiden angehören. Es lag nahe, die Bildung ähnlicher Stoffe bei der von mir beschriebenen Reaktion des Indikans zu vermuten. Tatsächlich hat es sich gezeigt, daß außer dem Thymol auch noch andere Stoffe mit Phenolhydroxylgruppen bei der gemeinsamen Oxydation mit Indoxyl ähnliche Verbindungen geben.

In folgendem beschreibe ich die bei der gemeinsamen Oxydation von Indoxyl mit verschiedenen Phenolen erhaltenen Verbindungen, die zum Teil noch nicht dargestellt worden sind.

¹⁾ Z. physiol. Chem. 87, 310 (1914).

²⁾ Monatsh. f. Chem. 29, 359, 375 (1908).

4-Oymol-2-indolindolignon.

Die Isolierung dieser Substanz bereitete anfänglich infolge der Verunreinigungen der technischen Indoxylsäure¹⁾ große Schwierigkeiten. Dagegen gelingt die Bereitung gut nach folgender Vorschrift.

30 g technische Indoxylsäure werden mit Wasser in der Hitze möglichst erschöpft, und die Lösung des Indoxyls von den ungelösten harzigen Verunreinigungen abfiltriert. Nun wird das zum Teil ausgeschiedene Indoxyl durch einen geringen Zusatz von Eisessig wieder in Lösung gebracht, eine Eisessiglösung von 25 g Thymol hinzugefügt und das Gemisch unter gutem Rühren in überschüssige Eisenchloridsalzsäure (enthaltend 110 g Ferrichlorid und 300 ccm konz. Salzsäure) eingetragen. Das Ganze wird nun, ebenfalls unter Rühren, in konz. Sodalösung eingetragen, wobei sich eine rotbraune Masse abscheidet. Man saugt von dieser ab, wäscht mit Wasser, trocknet und zieht hierauf zur Entfernung des überschüssigen, d. h. nicht in Reaktion getretenen Thymols mit Petroläther aus. Schließlich extrahiert man die aus dem entstandenen Körper und Ferrihydroxyd bestehende Masse mit Äther im Soxhletapparat und krystallisiert schließlich den Rückstand der ätherischen Lösung zweimal aus Nitrobenzol um. Man erhält auf diese Weise schöne rote Prismen mit aufgesetzten Pyramiden, die bei 218° bis 220° unter Zersetzung schmelzen.

0,2107 g gaben 0,5950 g CO₂ und 0,1149 g H₂O.

0,3985 g gaben 18,0 ccm N bei 15° und 756 mm.

Berechnet für C ₁₈ H ₁₇ NO ₂ :		Gefunden:
C	77,38	77,01 %
H	6,14	6,11 „
N	5,02	5,25 „

Die Substanz ist in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln, besonders in Äther, mit brauner bis schön roter Farbe löslich. Bei Zusatz von Salzsäure schlägt diese Farbe in ein schönes Violett um, das bei Neutralisation oder beim Auswaschen der Säure mit Wasser wieder der ursprünglichen Färbung Platz macht. In konz. Alkali löst sich die Substanz

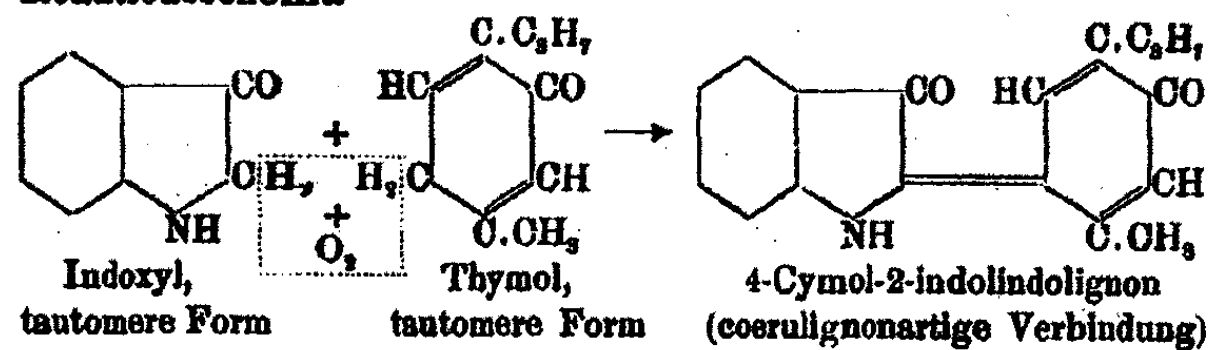
¹⁾ Der Bad. Anilin- u. Sodafabrik danke ich auch an dieser Stelle für die freundliche Überlassung einer größeren Menge von Indoxylsäure.

204 Jolles: Beitr. z. Oxydation phenolartiger Substanzen.

mit gelber Farbe auf, und kann aus der nicht gekochten Lösung durch Ansäuern wieder gewonnen werden.

Aus der Lösung in verdünntem Alkali ist die Substanz selbst nach dem Kochen noch unverändert mit Säure fällbar. Mit Salzsäure vereinigt sich die Substanz zu einem Salz. Zur Entscheidung, ob der Substanz die indigoide oder die indolignoide Formulierung zukommt, wurde nach dem Vorgange P. Friedländers ihr Verhalten gegen Alkali bei höherer Temperatur untersucht. Der indigoide Farbstoff hätte hierbei neben Anthranilsäure den noch nicht bekannten o-Thymotinaldehyd liefern müssen.

2 g Substanz wurden mit 20 g 10 prozent. Natronlauge so lange gekocht, bis beim Ansäuern einer Probe keine Rückbildung des Farbstoffes mehr eintrat und hierauf die gesamte Reaktionsmasse mit Salzsäure bis zur sauren Reaktion versetzt, wobei sich eine braungelbe, amorphe Masse abschied. Im Filtrate konnte die Anthranilsäure nachgewiesen werden, jedoch gelang es nicht, aus dem Rückstande das andere Spaltprodukt rein zu gewinnen. Trotzdem glaube ich mit Sicherheit annehmen zu können, daß nicht o-, sondern p-Thymotinaldehyd als zweites Spaltungsprodukt auftritt, da in dem wasserunlöslichen Anteil der angesäuerten Spaltmasse kein mit Wasserdämpfen flüchtiges Produkt enthalten ist, der o-Thymotinaldehyd aber wie jeder aromatische o-Oxyaldehyd mit Wasserdämpfen flüchtig sein soll. Auf Grund dieser Untersuchung mußte also dem durch gemeinsame Oxydation von Thymol und Indoxyl mittels Ferrichlorid dargestellten Produkte nach folgendem Reaktionsschema



die coerulignonartige Struktur und mithin nach Friedländers Nomenklatur die Bezeichnung 4-Cymol-2-indolindolignon beigelegt werden, was noch dadurch gestützt wird, daß der Körper durchaus keinen tinktoriellen Charakter zeigt, indem er

weder zur ungebeizten, noch zur gebeizten tierischen oder pflanzlichen Faser irgend welche Affinität besitzt, ein Verhalten, welches bei einem Stoffe von indigoider Struktur kaum möglich erscheint. Ebenso auffällig erscheint mir die große Löslichkeit in verschiedenen Solventien. Sehr merkwürdig in dieser Hinsicht ist jedenfalls auch das Verhalten gegen Salzsäure.

Es wurde schon oben erwähnt, daß beim Zufügen von Salzsäure von höherer Konzentration zur Lösung der Substanz in Äther oder Chloroform ein Farbenumschlag des ursprünglichen Rot in ein schönes, tiefes Violett erfolgt. Versuche zeigten, daß es bei Chloroformlösungen einer verhältnismäßig konzentrierten (etwa 3,5 fach normal) Salzsäure bedarf, um die Färbung hervorzurufen, die wahrscheinlich einer Salzbildung zuzuschreiben ist.

In Chloroform würde eben nur diejenige Menge Chlorwasserstoff zur Verfügung stehen, die aus der wäßrigen Salzsäure dem Verteilungsgesetz entsprechend aufgenommen wird, und diese muß bei der Berührung des Chloroforms mit konz. Salzsäure größer sein, als bei der mit verdünnter Salzsäure. Nimmt man „konz. Salzsäure“ des Handels, so geht ein geringer Teil des Farbstoffes auch in die wäßrige Lösung über. Auch mit anderen konz. Säuren ist die gleiche Erscheinung zu beobachten.

Ebenso wie das Thymol verhält sich das p-Bromthymol, welches durch direkte Bromierung von Thymol nach der Methode von Plancher¹⁾ erhalten wird. Der so gewonnene Körper ist dem von Thymol abgeleiteten auch in seinem Verhalten gegen Säuren und Wasser ähnlich und zum Indikannachweis ebenso geeignet.

Besser als aus der technischen Indoxylsäure dürfte sich das 4-Cymol-2-indolindolignon aus dem N-Acetindoxyl darstellen lassen, das in reiner Form erhältlich und beständig ist. Mit der mir zur Verfügung stehenden geringen Menge²⁾ konnte ich nur einen Versuch der Darstellung durchführen. Die äquivalenten Mengen N-Acetindoxyl und Thymol wurden in möglichst wenig Eisessig gelöst und mit der theoretischen Menge

¹⁾ Gazz. chim. 28 [2], 76.

²⁾ Dieses Präparat verdanke ich der Liebenswürdigkeit der Farnefabrik vorm. J. Bayer & Co, Leverkusen, denen ich auch hier bestens danke.

206 Jolles: Beitr. z. Oxydation phenolartiger Substanzen.

Eisenchlorid, gelöst in konz. Salzsäure, in der Kälte 5 Tage lang stehen gelassen. Dabei fand unter Abspaltung der Acetylgruppe die Bildung der Substanz statt, die sich zum Teil ölig, zum Teil als Krystallkuchen abschied. Nun wurde das Ganze in konz. Natriumcarbonatlösung unter Rühren eingetragen und bis zum Kochen erwärmt, der Niederschlag abfiltriert, getrocknet und nach dem Auskochen mit Petroläther mit Alkohol extrahiert. Der Rückstand des Extraktes wurde in Äther gelöst und mit Salzsäuregas gefällt. Es fiel die Substanz aber schmierig aus. Sie wurde deshalb mit verdünnter Natronlauge ausgekocht und aus der gelb gefärbten Lösung in schön ziegelroten Flocken gefällt. Diese wurden abfiltriert, getrocknet, in Äther gelöst und mit trockenem Salzsäuregas gefällt. Nun schied sich das salzsaure Salz in kurzen Prismen von braunschwarzer Farbe aus, die beim Trocknen oder beim Befeuchten mit Wasser die Salzsäure abgeben und die ursprüngliche rote Substanz in reiner Form wiedergeben. Über Schwefelsäure im Exsiccator ist das salzsaure Salz haltbar. Es löst sich in Alkohol und Chloroform mit schöner tiefvioletter Farbe auf. In diesen Lösungen wird durch bloßes Verdünnen bzw. Schütteln mit Wasser die rote Farbe der salzsäurefreien Substanz hergestellt. Eine Analyse des salzsauren Salzes ergab, daß ein Molekül Salzsäure gebunden ist.

0,0786 g gaben 0,0822 g AgCl.

Berechnet für $C_{10}H_{17}NO_2 + HCl$:	Gefunden:
Cl 11,24	11,80 %.

Die aus N-Acetindoxyl gewonnene und nicht über das salzsaure Salz gereinigte Substanz krystallisiert man aus Nitrobenzol, wie oben angegeben, um, doch ist ihr immer eine hellgraue Substanz beigemischt, die sich so nicht entfernen läßt.

2-Naphtalin-2-indolindigo und 4-Naphtalin-2-indolindolignon.

Die Ausführung der Reaktion erfolgte ebenso, wie vorstehend beschrieben, nur daß statt des Thymols 24,5 g α -Naphtol verwendet wurden. Zur Trennung der beiden Isomeren wurde das vom überschüssigen α -Naphtol mittels Petroläther befreite Reaktionsprodukt nach Friedländer mit verdünnter Soda-

Jolles: Beitr. z. Oxydation phenolartiger Substanzen. 207

lösung ausgekocht, bis nichts mehr in Lösung ging und aus der grüngelbten Lösung mit Säure das 4-Naphtalin-2-indolindolignon gefällt. Der Rückstand wurde aus Xylol umkrystallisiert. Beide Substanzen zeigten das von Bezdik und Friedländer¹⁾ angegebene Verhalten.

0,2865 g der Substanz aus dem Rückstand (indigolder Farbstoff) gaben 0,8290 g CO₂ und 0,1027 g H₂O.

0,2818 g gaben 11,6 ccm N bei 15° und 752 mm.

Berechnet für C ₁₈ H ₁₁ NO ₂ :		Gefunden:
C	79,12	78,92 %
H	4,06	4,01 „
N	5,18	4,88 „

0,2207 g der (aus der alkalischen Lösung) indolignoiden Substanz gaben 0,9820 g CO₂ und 0,1196 g H₂O.

0,2585 g gaben 10,4 ccm N bei 20° und 755 mm.

Berechnet für C ₁₈ H ₁₁ NO ₂ :		Gefunden:
C	79,12	79,26 %
H	4,06	4,17 „
N	5,18	4,66 „

Bei der Alkalisplaltung wurden die erwarteten Spaltungsprodukte: α -Naphtolaldehyd (Schmp. 58°—59°) und Anthranilsäure nachgewiesen. Ein ganz ähnliches Verhalten wie das α -Naphtol zeigt auch die Naphtolsulfonsäure-1,4 (Neville-Wintersche Säure), doch wurde diese Reaktion nicht weiter verfolgt.

¹⁾ Monatsh. f. Chem. 29, 375 (1903).

**Über Gewinnung von Pikraten des Äthylpyridoniums
und analoger Basen;**

von

R. Frh. von Walther.

Zu meiner Abhandlung über dieses Thema¹⁾ weist Herr M. Kohn²⁾ mit Recht darauf hin, daß der in der Arbeit liegende Gesichtspunkt schon in seinen wesentlichen Teilen durch eine Arbeit der Herren M. Kohn und F. Gauer, Wiener Monatsh. 1918, festgelegt ist. Meine Untersuchungen über das Verhalten des Äthyläthers der Pikrinsäure und tertiären Basen ist demnach nur eine Vermehrung des Tatsachenmaterials auf dem einschlägigen Arbeitsgebiet. Die von mir angegebene Umsetzungsmöglichkeit des Pyridinpicrats mit Orthoameisenäther ist als neuer Befund und vielleicht als willkommene Erweiterung der Reaktion anzusehen.

Dresden, im August 1915.

¹⁾ Dies. Journ. [2] 91, 339 (1915).

²⁾ Dies. Journ. [3] 91, 468 (1915).

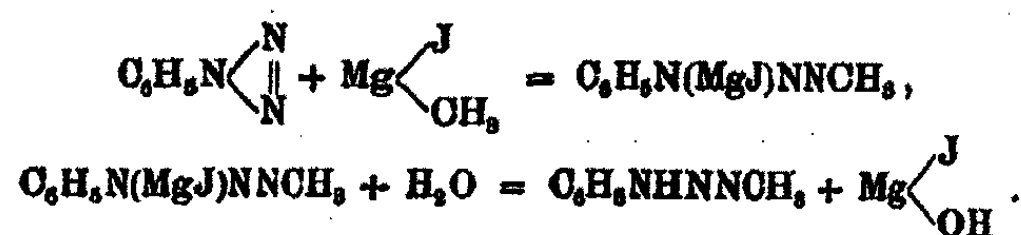
Untersuchungen aus dem organ.-chem. Laboratorium
der Technischen Hochschule zu Dresden.

CXIII. Beiträge zur Kenntnis der aromatisch-aliphatischen
Diazoaminoverbindungen. (Über Arylazodleyandiamide);

von

R. von Walther und W. Grieshammer.

Die Versuche der Umsetzung von Diazoniumsalzen mit aliphatischen Aminen reichen teilweise schon ziemlich weit zurück und erstrecken sich darauf, Benzylamin und Analoga, andererseits sekundäre aliphatische Basen als Komponenten zu benutzen.¹⁾ Aus primären aliphatischen Aminen (Methylamin usw.) konnten nur Bisdiazoaminoverbindungen erhalten werden. Die gewöhnlichen primären Amine mit Diazoniumsalzen umzusetzen unter Erzielung von reinen Diazoaminoverbindungen, gelang erst später Dimroth²⁾, nachdem er die Existenz dieser Verbindungen durch eine von dem normalen Gang abweichende sehr interessante Reaktion festgelegt hatte. Hierdurch wurde die Kenntnis dieser Verbindungen, die bis dahin nur eine beschränkte gewesen war, stark erweitert. Dimroth³⁾ versuchte, Arylazide vom Typus des Diazobenzolimids mit Magnesiumhalogenalkylen umzusetzen. Er erhielt nach folgendem Reaktionsschema Diazoaminoverbindungen:



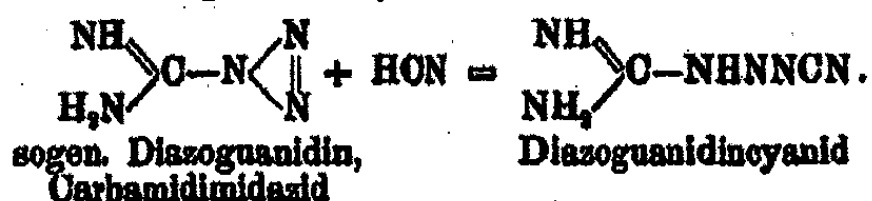
¹⁾ Baeyer u. Jäger, Ber. 8, 148; Wallach, Ann. Chem. 235 233; Goldschmidt u. Holm, Ber. 21, 1016; Goldschmidt u. Badl, Ber. 22, 928; Kröber, Ber. 23, 1028, 1032; Heussler, Ann. Chem. 260, 249.

²⁾ Ber. 38, 2828.

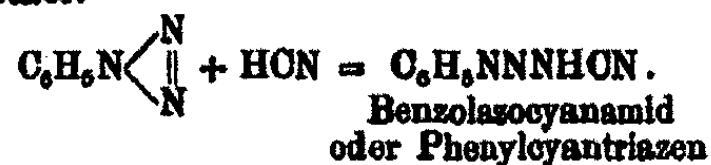
³⁾ Ber. 36, 909; 38, 670; 39, 3905, 40, 2376.

210 v. Walther u. Grieshammer: Diazoaminverbindg.

Kompliziertere gemischte aliphatische Diazoaminverbindungen sind durch die schönen Arbeiten von Thiele¹⁾ über das sogenannte Diazoguanidin und auch von Hantzsch und Vagt²⁾ bei ihren Arbeiten über das gleiche Thema gewonnen worden. Thiele und Osborne wiesen nach, daß das Diazoguanidinnitrat sich in wäßriger Lösung mit Cyankalium in das sogenannte Diazoguanidincyanid umsetzt:



Hantzsch und Vagt übertrugen die Reaktion auf das Carbaminsäureazid und erhielten so das Diazoharnstoffcyanid. Diese Verbindungen müssen als eigentliche fette Diazoaminverbindungen angesprochen werden. Die durch diese beiden Arbeiten festgelegte Umsetzungsfähigkeit des Ringes der Stickstoffwasserstoffsäure mit Blausäure hat dann weiter die Anregung gegeben, daß auch Diazobenzolimid auf sein Verhalten gegen Blausäure untersucht worden ist. Es gelang Wolf und Lindenhayn³⁾ der Nachweis, daß in derselben Weise die Reaktion mit diesem Körper eintritt. Die Reaktion verläuft nach der Formel:



So entstehen also voraussichtlich ganz allgemein nach dieser Art der Umsetzung Cyanverbindungen, die man als gemischte Diazoaminverbindungen bezeichnen kann.

Damit erscheint aber die Möglichkeit, zu weiteren Repräsentanten der gemischten aromatisch-aliphatischen Diazoamidverbindungen zu gelangen, noch nicht erschöpft. Der naheliegende Gedanke, von den bis jetzt bekannten beständigen Diazoaminverbindungen, etwa vom Nitramid oder Diazourethan, auszugehen und diese mit Aminen zu kuppeln, ist schon dadurch erledigt, daß Hantzsch ihre Unfähigkeit zu kuppeln nachgewiesen hat. Daß das Diazoguanidinnitrat diese

¹⁾ Ann. Chem. 270, 1; 305, 64.

²⁾ Ann. Chem. 314, 340.

³⁾ Ber. 37, 2374.

Fähigkeit nicht besitzt, ist zu verstehen, nachdem Hantzsch bewiesen hat, daß es kein Diazosalz, sondern ein Salz des Carbamidimidazids ist. Die erwähnte Umsetzungsfähigkeit mit Blausäure beruht auf dem spezifischen Verhalten des in der Verbindung enthaltenen Azidringes. Hiernach war es also unmöglich, Verbindungen mit der Atomgruppe $N=N-NH$ aus solchen Ausgangsmaterialien und Aminen zu gewinnen.

Um so interessanter war die Frage, ob nicht die gleiche Gruppe sich auch dadurch einführen ließe, daß man reine Diazosalze z. B. auf Guanidin und ähnliche Verbindungen zur Einwirkung bringt. Dieser an sich so nahe liegende Versuch ist bis jetzt noch nicht ausgeführt worden.

An sich war eine Umsetzung zwischen Guanidin und z. B. Diazobenzol zu erwarten, wissen wir doch, daß auch Ammoniak sich mit Diazobenzol, wenn auch verwickelt, umsetzt. Es liegt nun der Fall vor, daß tatsächlich die einfacheren aromatischen Diazosalze sich mit Guanidin ganz normal kuppeln lassen unter Erzielung brauchbarer, beständiger Verbindungen. (Diese Versuche sind im hiesigen Institut ausgeführt, aber noch nicht publiziert worden.) Es ist anzunehmen, daß auch derivierte Guanidinverbindungen geeigneter Art sich ähnlich verhalten werden. Ebenso interessant ist sicher die Frage, wie sich Dicyandiamid und seine Abkömmlinge gegen Diazoverbindungen verhalten werden. Während wir im Guanidin einen stark basischen Körper haben, sind die letztgenannten Verbindungen saurer Natur, weshalb ein abweichender Reaktionsverlauf im Bereich der Möglichkeit lag. Der Versuch entschied dahin, daß sie normale Diazoverbindungen ergeben.

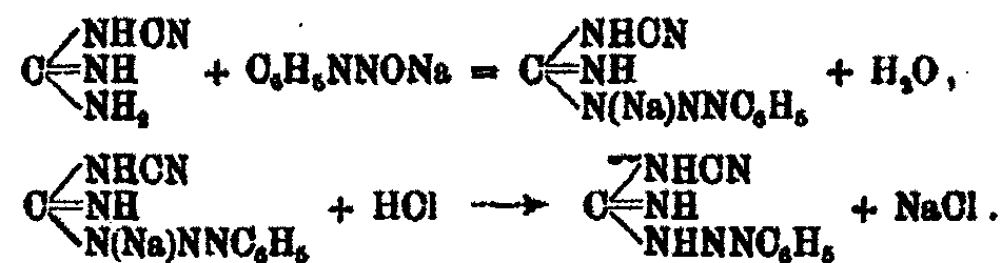
Das Dicyandiamid kuppelt mit aromatischem Diazotat in alkalischer Lösung. Auf Säurezusatz fällt die unlösliche Diazoaminverbindung aus. Die Ausbeute läßt zu wünschen übrig. Wird aber das Filtrat von neuem alkalisch gemacht und wiederum angesäuert, so entsteht eine frische Fällung, und den gleichen Vorgang kann man mit ähnlichem Erfolg öfters wiederholen, doch werden die Ausscheidungen von Ausfällung zu Ausfällung geringer. Zur Erklärung dieses Umstandes könnte man daran denken, daß die zur Ausfällung zugesetzte Mineralsäure spaltend wirkt, wobei sich ein Gleichgewicht einstellt. Dem steht entgegen, daß die Verhältnisse

beim Ausfällen mit der schwach dissoziierten Essigsäure ganz analoge sind. Außerdem ist aus der wäßrigen Lösung des rein dargestellten Natriumsalzes des Kuppelungsproduktes durch Zusatz von Säure wieder die ganze Menge der freien Verbindung zurückzugewinnen. Erst beim Kochen der wäßrigen Suspension der freien Verbindung findet schnelle Zerlegung statt in Dicyandiamid unter gleichzeitigem Zerfall des aromatischen Kuppelungsteiles. Die Möglichkeit, daß eine partielle Isomerisation des Benzoldiazotats zu dem nicht kuppelungsfähigen Antidiazotat in der alkalischen Lösung eintritt, ist wenig wahrscheinlich, da dies erst in stark alkalischer Lösung stattfindet. Es müßte sich dann das gleiche zeigen bei allen Kuppelungen mit Benzoldiazotat. Daß dies nicht der Fall ist, zeigt die Praxis.

Vielleicht bildet der Umstand, daß das Dicyandiamid in alkalischer Lösung partiell in ein Dinatriumsalz übergeht, welches möglicherweise das kuppelungsfähige Produkt ist, die Erklärung.

Ein mit dem *m*-Toluidinkörper ausgeführter Versuch, durch Verlängerung der Einwirkungszeit eine höherprozentige Ausbeute zu erzielen, schlug fehl. Die Reaktionsgeschwindigkeit hat also keinen so großen Einfluß, daß damit die unvollständige Kuppelung erklärt werden könnte.

Der Reaktionsverlauf läßt sich durch folgende Gleichungen darstellen:



Das amphotere Cyanamid kuppelt in derselben Weise wie das Dicyandiamid. Das basische Dicyandiamidin kuppelt ebenfalls in alkalischer Lösung.

Die Diazoaminverbindungen des Dicyandiamids besitzen, wie viele aromatische und aliphatische Diazoaminverbindungen, sauren Charakter.¹⁾ Sie addieren jedoch ebenso wie Diazoaminobenzol Chlorwasserstoff. Die freien Verbindungen

¹⁾ Dimroth, Ber. 89, 8905.

geben beim Kochen mit Wasser reichliche Mengen Dicyandiamid und Schmierer, die aus dem aromatischen Anteil hervorgehen. Phenole lassen sich entweder gar nicht oder nur in geringer Menge nachweisen, wobei jedoch der Anthranilsäurekörper eine Ausnahme macht, da reichlich Salicylsäure entsteht. Aromatisches Amin konnte nie nachgewiesen werden.

Wegen des Auftretens des Dicyandiamids und wegen des Fehlens von Aminen bei der Spaltung wird man die Konstitution der Kuppelungsprodukte als Benzolazodicyandiamid von der Formel:



annehmen können. Die andere Möglichkeit,



würde Cyanharnstoff und Anilin ergeben müssen. Wegen der Einseitigkeit der Spaltung ist auch eine Phasotropie ausgeschlossen.

Der Wasserstoff der Diazoaminogruppe läßt sich durch Metall sowie durch positive Gruppen wie Methyl und Benzyl ersetzen.

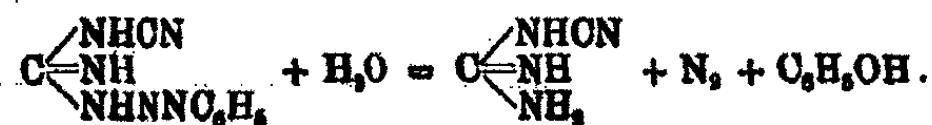
Beim Kochen der Methylverbindung des p-Toluolazodicyandiamids mit verdünnter Schwefelsäure entstehen als Zeretzungsprodukte Kresol und Monomethyltoluidin, die einwandfrei nachgewiesen werden konnten. Kresol trat in relativ geringer Menge auf. Dieses Resultat ist am einfachsten dahin zu deuten, daß bei der Methylierung das Methyl vornehmlich an das Stickstoffatom des aromatischen Restes tritt, daß zu gleicher Zeit aber auch ein isomeres Methylderivat in geringer Menge entsteht, und ferner, daß beide durch die Krystallisation nicht vollkommen getrennt werden konnten. Es wurden allerdings nur das aromatische Amin und Phenol isoliert.

Die Benzolazodicyandiamide sind im übrigen nicht besonders reaktionsfähig. Es liegt dies mit an der Schwerlöslichkeit in den meisten Lösungsmitteln, sowie an der Neigung, beim Erwärmen zu zerfallen. So läßt sich die Diazogruppe durch Hydrosulfit, Zinnchlorür, sowie Zink und Natronlauge nicht reduzieren. Eine Umsetzung der Iminogruppe mit Kohlen-

oxychlorid, Benzoylchlorid, Formaldehyd, Benzaldehyd, Essigsäureanhydrid, salpetrige Säure, Phenylsenföhl und Carbanil läßt sich nicht erzielen. Die Cyangruppe reagiert mit Schwefelammon bzw. Schwefelwasserstoff nicht.

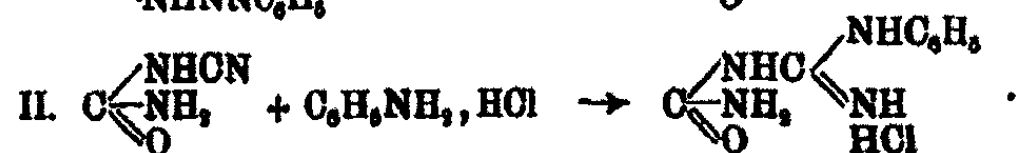
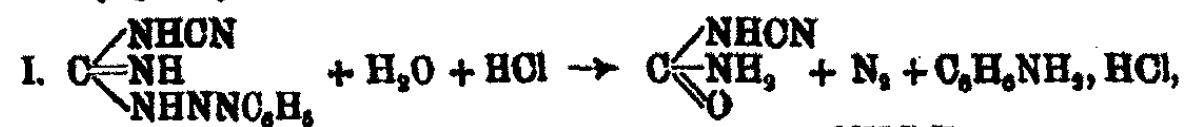
Zwar läßt sich eine Reduktion in essigsaurer Lösung mit Zink erreichen, aber sie führt zur vollen Spaltung. Es wurde nur das aromatische Amin erhalten. Ein Aminodicyandiamid, welches erhofft wurde, konnte nicht isoliert werden.

Die Spaltung der Benzolazodicyandiamide verläuft unter verschiedenen Bedingungen verschieden. In wäßriger oder schwach saurer Suspension tritt beim Erhitzen, wie schon oben beschrieben, die allen Diazoaminokörpern eigentümliche Spaltung in Stickstoff, Amin und Phenol bzw. Schmieren ein.



Anders verläuft die Reaktion, wenn man in wäßriger, oder meist vorteilhafter in alkoholischer Suspension, die mit konzentrierter Salzsäure versetzt ist, oder in die Chlorwasserstoffgas eingeleitet wird, arbeitet. Bei dieser interessanten Reaktion entsteht unter Stickstoffaustritt ein Phenylguanylharnstoff.

Um den Konstitutionsbeweis zu liefern, sowie um den Verlauf dieser eigenartigen Reaktion näher kennen zu lernen, wurden verschiedene Versuche unternommen, um auf anderem Wege zu demselben Körper zu gelangen. Die erste Annahme über den Verlauf der erwähnten Spaltung war die, daß neben Cyanharnstoff Anilin¹⁾ entstanden war, und daß das Anilin sich dann an die vorhandene Cyangruppe anlagert, wobei ein Phenylguanylharnstoff entstehen müßte:



Zu einem solchen Körper müßte man gelangen bei der Addition von salzsaurem Anilin an Cyanharnstoff. Da in der-

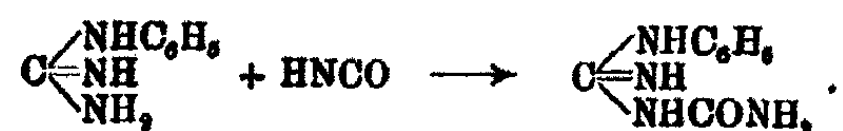
¹⁾ Eine Bildung von Anilin war allerdings bei keinem unserer Spaltungsversuche beobachtet worden.

selben Richtung schon die Addition von Chlorammon an Cyanharnstoff, und zwar unter Benutzung von Cyanharnstoffsilber, wobei Dicyandiamidin entsteht, mit Erfolg durchgeführt worden ist¹⁾, so konnte auch die Addition von salzsaurem Anilin als möglich angesehen werden. Der angestellte Versuch ergab Phenylharnstoff und einen nicht näher untersuchten Körper.

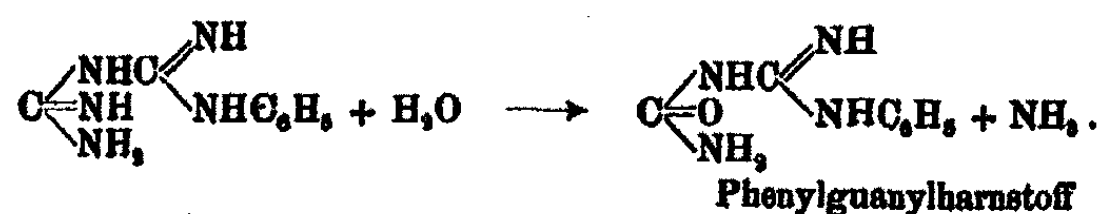
Wie Bamberger²⁾ gezeigt hat, bildet sich aus Kaliumcyanat und salzsaurem Guanidin beim trockenen Erhitzen Guanylharnstoff:



Auf diese Reaktion gründet sich der zweite Versuch zur Synthese. Phenylguanidinnitrat sollte mit Kaliumcyanat umgesetzt werden:

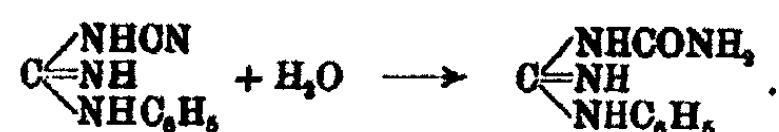


Es wurde jedoch nicht die erwartete Harnstoffverbindung, sondern kohlen-saures Phenylguanidin bzw. ein bei 290° noch nicht schmelzender Körper erhalten. Nun wurde versucht, aus Phenylguanylguanidin einen Ammoniakrest zu eliminieren:



Um dies zu erreichen, wurde mit Wasser im Einschlußrohr erhitzt. Es wurden Körper erhalten, die bei 290° noch nicht schmelzen. Die Einwirkung von salpetriger Säure gibt Schmierer, während durch Kochen mit Baryhydrat Phenylharnstoff entsteht.

Schließlich führte die Verseifung des von Wheeler³⁾ zuerst dargestellten Phenylcyan Guanidins mittels alkoholischer oder wäßriger Salzsäure zum Ziele:



¹⁾ Emich, Monatsch. 10, 348.

²⁾ Ber. 20, 69.

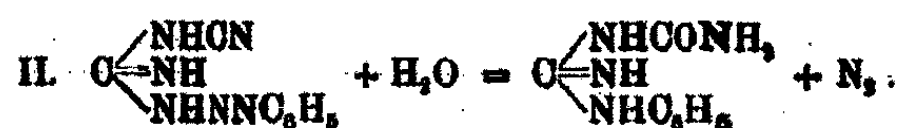
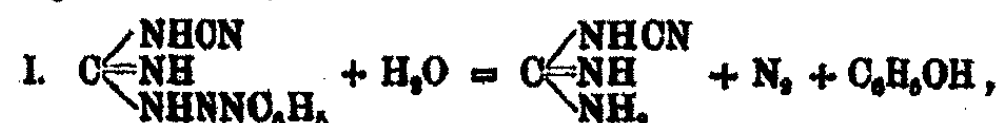
³⁾ Chem. Centr. 1903, II, S. 662.

Der entstehende Phenylguanylharnstoff ist identisch mit dem Körper, der bei der Alkoholsalzsäurespaltung des Benzolazodicyandiamids entsteht. Demnach verläuft diese in folgender Weise:



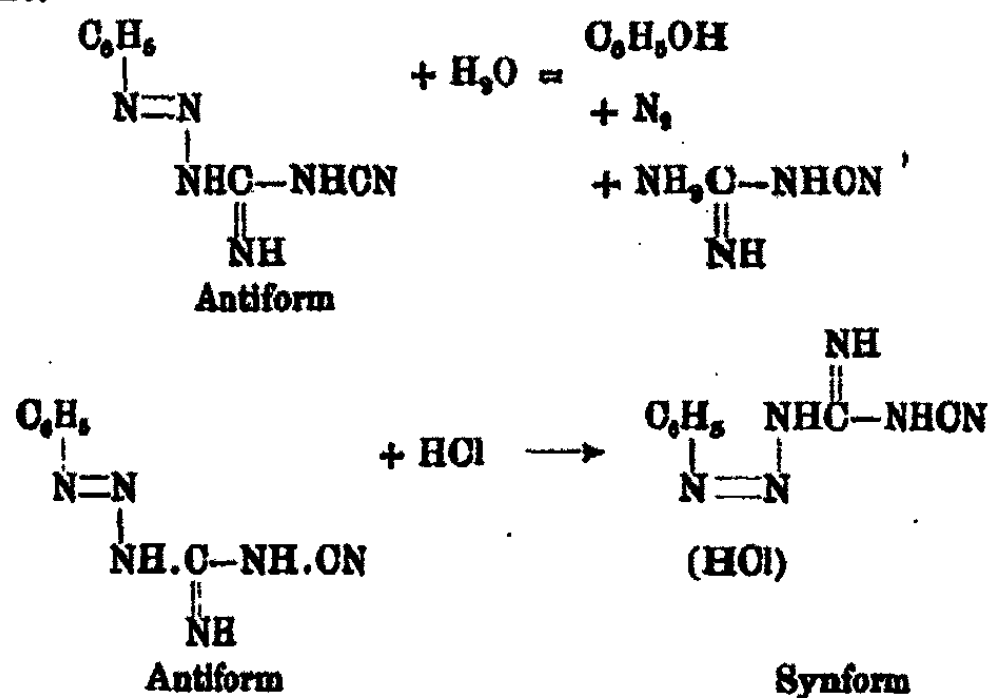
Damit ist die Struktur des Spaltungsproduktes erwiesen.

Die beiden Spaltungen mit verdünnter (I) bzw. konzentrierter (II) Salzsäure verlaufen demnach nach verschiedenen Richtungen:



Die Erklärung macht bei Anwendung von rein strukturchemischen Gesichtspunkten Schwierigkeiten. Zieht man die Anschauungen von Hantzsch über die Stereochemie der Diazokörper heran, so kann man sich dadurch schon eher eine Erklärung schaffen.

Man wird dann sagen können, daß der erste Fall die Zerlegung des stabilen Antikörpers vorstellt, während der zweite Fall darauf hinausläuft, daß durch die Mitwirkung der Salzsäure ein Additionsprodukt entsteht, welches der Synform entspricht:



Dieses liefert uns dann bei der Zersetzung das Phenylcyanguanidin, welches sekundär unter Verseifung des Nitrils zum Säureamid in den Phenylguanylharnstoff übergeht:



Tatsächlich erhält man auch in ätherischer Suspension des Benzolazodicyandiamids beim Einleiten von gasförmiger Chlorwasserstoffsäure ein salzsaures Salz. Dieses ist sehr empfindlich und gibt beim Eintragen in warmes Wasser unter Stickstoff- und Chlorwasserstoffabgabe Phenylcyanguanidin.

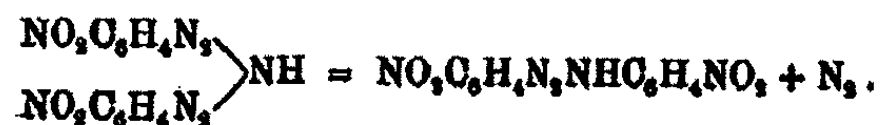
Auf diesem Wege wurden verschiedene Arylcyanidamine aus den entsprechenden Benzolazodicyandiamiden dargestellt. Mit zunehmender Azidität scheint die Fähigkeit der Arylazodicyandiamide, mit Salzsäure Additionsverbindungen zu geben, abzunehmen. So konnte mit p-Brombenzolazodicyandiamid das entsprechende Cyanid nur in Spuren erhalten werden. Mit der o-Carbonsäure des Benzolazodicyandiamids (aus Anthranilsäure) schlugen die Versuche überhaupt fehl.

Unter den bis jetzt dargestellten Diazoaminverbindungen ist unseres Wissens kein Fall bekannt, der eine Analogie zur Zersetzung nach Gleichung II vorstellt.¹⁾ Würden die Diazo-

¹⁾ Es drängt sich jedoch ein Vergleich auf mit dem Bisdiazoaminobenzol von Griess (Ann. Chem. 187, 81) und dem Bisdiazobenzolanilid, welches mit alkoholischem Ammoniak in Diazoaminobenzol zerfällt:



Bucherer und Wolff (Ber. 42, 885) haben bei der Behandlung von Bisparanitrodiazoaminobenzol mit Ammoniumacetat einen ähnlichen Zerfall bekommen:



Anschauungen über den Verlauf dieses Zerfalls der genannten Bisdiazoaminverbindungen haben sowohl Bamberger (Ber. 27, 2600) wie auch Bucherer und Wolff (Ber. 42, 885) niedergelegt.

Diazoaminobenzol ausfällt.¹⁾ Eine Probe mit Natronlauge versetzt, muß längere Zeit klar bleiben.

Zu der durch eingeworfene Eisstücke gekühlten Lösung gibt man 44 g in Wasser gelöstes Dicyandiamid (1 Mol. Anilin: 1 Mol. Dicyandiamid). Die Mischung im Gesamtvolumen von etwa 8 Liter wird mit einem geringen Überschuß von Natronlauge versetzt, wobei die gelbe Färbung in Rot übergeht. Hat man nicht genügend verdünnt, so fällt leicht Diazoaminobenzol beim Alkalischemachen aus. Ein Zusatz von Natriumacetat vor dem nun folgenden Ansäuern hat keinen besonderen Vorteil. Noch ehe eine erhebliche Trübung auftritt, d. h. nach etwa $\frac{1}{2}$ —1 Minute (Reagenzglasprobe), wird mit verdünnter Salzsäure die bei der Kuppelung entstandene Diazoaminverbindung ausgefällt und dann abgesaugt. Es zeigt sich, daß nur ein Teil der Komponenten in Reaktion getreten ist. Durch etwa 5—6 mal wiederholtes Alkalischemachen und nachfolgendes Ansäuern und Absaugen erhält man etwa 70 g Rohprodukt. Ob man nun eine halbe oder eine Minute mit dem Ansäuern wartet, hat auf die Menge der Ausfällung keinen erheblichen Einfluß. Säuert man dagegen sofort nach dem Alkalischemachen an, so erhält man, besonders bei Reagenzglasversuchen, häufig keine Fällung. Bei längerem Stehenlassen des alkalischen Ansatzes scheiden sich Diazoaminobenzol und Schmier ab. Letztere entstehen besonders beim Erwärmen, neben Stickstoffentwicklung. Nimmt man einen Überschuß von Benzoldiazoniumchlorid, so tritt die Trübung und Zersetzung rascher ein, während umgekehrt bei einem Überschuß von Dicyandiamid die Lösung länger klar bleibt.

Zur Reinigung wird die wäßrige Lösung des weiter unten beschriebenen Natriumsalzes mit verdünnter Salzsäure gefällt. Der so gereinigte Körper zersetzt sich unter Verpuffung bei 112°. Die Dauer des Erhitzens kurz unterhalb der Temperatur des Zersetzungspunktes hat auf diesen selbst Einfluß. Dasselbe gilt auch für die später beschriebenen analogen Körper. Der Zersetzungspunkt ist deshalb nicht besonders charakteristisch. Die Verbindung kann ohne Schaden eine Stunde lang auf 80°—90° erhitzt werden. Sie ist sehr leicht löslich in Alkalien,

¹⁾ Dimroth, Ber. 38, 2328.

Ammoniak und Pyridin, mit welchem man ein in Pyridin leicht lösliches, gelbliches Pyridinsalz erhält. Sie ist löslich in warmem, absolutem Alkohol und Eisessig, schwer löslich in gewöhnlichem, wasserhaltigem Äther, Benzol, Ligroin und Petroläther, und unlöslich in Wasser und absolutem Äther. Mit Wasser kann man die Verbindung aus der alkoholischen Lösung fällen. Aus Alkohol kann umkrystallisiert werden, jedoch darf man nur auf 60° erwärmen, da sonst Zersetzung unter Stickstoffentwicklung und Aldehydbildung eintritt. Der Zersetzungspunkt der zweimal aus Alkohol umkrystallisierten Substanz liegt bei 128°. Die Verbindung krystallisiert in Prismen. Sie ist reib- und stoßbeständig, verpufft mit konzentrierter Schwefelsäure und zersetzt sich langsam mit kalter konzentrierter Salz- und Salpetersäure.

Beim Kochen mit Wasser entweicht Stickstoff, und es entstehen phenolartig riechende, braune, schmierige Zersetzungsprodukte. Die trübe Flüssigkeit, die durch kolloidal gelöste Schmierer braun gefärbt ist, wird von den abgeschiedenen Schmierer abfiltriert. Im Filtrat wird mit Silbernitrat Dicyandiamid in großer Menge nachgewiesen. Dagegen läßt sich Phenol in einem abdestillierten Anteil nur unsicher durch Geruch und Eisenchloridreaktion nachweisen.

Wird mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, so erhält man ein Destillat, in dem deutlich Phenol neben Dicyandiamid nachweisbar ist. Die Menge des Phenols ist sehr gering, denn die Eisenchloridreaktion ist schwach. Anilin ist im Destillat der alkalisch gemachten Flüssigkeit weder bei neutraler noch bei saurer Spaltung nachzuweisen.

Bei saurer Spaltung, unter Anwendung von etwa 15proz. Salzsäure, entsteht, wie erwähnt und wie später ausführlich besprochen werden soll, ein Salz des Phenylguanylharnstoffs.

Bei der Spaltung des p-Toluol- sowie p-Chlorbenzoldicyandiamids mit Wasser konnte ein Phenol nicht nachgewiesen werden. Dicyandiamid entsteht auch hier reichlich. Der aromatische Anteil bildet offenbar die Schmierer, die jedoch nicht näher untersucht werden konnten. Der Anthranilsäurekörper zerfällt dagegen glatt in Salicylsäure und Dicyandiamid.

Nach diesen Versuchen ist man wohl berechtigt, für den

v. Walther u. Grieshammer: Diazoaminoverbindg. 221

gefundenen Körper die Konstitution als Benzolazodicyandiamid von der Formel



anzunehmen.

0,0947 g gaben 0,1767 g CO₂ und 0,0880 g H₂O.

0,0988 g gaben 84,5 ccm N bei 11° und 765 mm.

C₆H₅N₆. Gef. O (51,06) -0,18; H (4,26) +0,23; N (44,66) -0,18%.

Das Studium des chemischen Verhaltens der freien Verbindung macht wegen ihrer leichten Zersetzlichkeit einige Schwierigkeiten. Chemische Umsetzungen konnten erwartet werden auf Grund der Anwesenheit der Cyan-, der Amido- und der Diazoamidogruppe.

Leitet man in die ammoniakalische Lösung der Verbindung mehrere Stunden lang Schwefelwasserstoff und läßt dann einige Tage stehen, so scheidet sich wieder die unveränderte Verbindung in Krystallen ab. Eine Anlagerung von Schwefelwasserstoff an die Cyangruppe des Dicyandiamids selbst geht übrigens auch schwer vonstatten. Sie tritt erst, wie Bamberger¹⁾ gezeigt hat, nach mehrtägiger Behandlung bei 70° ein, und bei gewöhnlicher Temperatur bleibt auch nach zwei Monaten der weitaus größte Teil des Dicyandiamids unverändert.

Erhitzt man die freie Verbindung mit Formaldehyd, so krystallisiert beim Abkühlen die freie Verbindung in geringer Menge wieder aus. Bei Gegenwart von Alkohol tritt Verharzung ein. Schwefelkohlenstoff mit der alkoholischen Lösung des Natriumsalzes einige Tage lang stehen gelassen, setzt sich nicht um. Kohlenoxychlorid fällt die unveränderte Verbindung aus der Lösung des Natriumsalzes aus. Phenylsenföl sowie Karbanil der Äthersuspension der freien Verbindung zugesetzt, reagieren nicht. Mit Essigsäureanhydrid sowie mit Benzoylchlorid erhält man in alkalischer und in Pyridinlösung Zersetzung unter Schmierbildung. Eine Eisessiglösung der freien Verbindung mit Nitrit versetzt und am nächsten Tage, nachdem neutralisiert ist, ausgeäthert, ergibt als Eindunstrückstand Schmier. Die Diazogruppe läßt sich weder mit Hydro-

¹⁾ Ber. 16, 1460.

222 v. Walther u. Grieshammer: Diazoaminverbindg.

sulfit oder Zinnchlorür, noch mit Zink und verdünnter Salzsäure reduzieren.

Die Einwirkung alkoholischer und ätherischer Salzsäure ergibt interessante Zersetzungsprodukte, die später zusammenhängend besprochen werden sollen. Die freie Verbindung mit 10prozent. Natronlauge versetzt, gibt einen Krystallbrei des Natriumsalzes, der abgesaugt in Wasser und verdünntem Alkohol sehr leicht löslich ist. Es wird deshalb am besten zur Darstellung Natriumäthylat benutzt.

7 g Natrium werden in 200 ccm absolutem Alkohol gelöst und dann 50 g feingepulverte, freie Verbindung eingetragen, wobei sich das Natriumsalz bildet. Der Brei wird abgesaugt und mit wenig absolutem Alkohol nachgewaschen. Das Natriumsalz wird aus etwa $\frac{3}{4}$ Liter Alkohol umkrystallisiert. Um größere Verluste zu vermeiden, wird die Mutterlauge wiederholt zum Lösen benutzt. Ausbeute: 25 g. Gelbe Nadeln. Aus der Mutterlauge kann durch Eindampfen ein Teil unreines Natriumsalz zurückgewonnen werden.

Das Natriumsalz ist beim Erhitzen bedeutend beständiger als die freie Verbindung. Chlorammon fällt ebenso wie eine Säure aus der wäßrigen Lösung die freie Verbindung. Säure fällt die freie Verbindung vollständig aus.

0,0909 g gaben 0,0299 g Na_2SO_4 .

$\text{C}_6\text{H}_7\text{N}_6\text{Na}$. Gef. Na (10,95) — 0,27 %.

Ein Ammonsalz entsteht beim Eintragen der freien Verbindung in alkoholische Ammoniaklösung. In Alkohol ist es leicht löslich. Es ist daraus in Prismen zu erhalten. In Wasser dagegen dissoziiert das Salz teilweise. Das Silbersalz wird aus der wäßrigen Lösung des Natriumsalzes mit Silbernitrat gefällt. Es ist ein gelbes Pulver, welches beim Erhitzen verpufft, jedoch schwächer als die freie Verbindung. Bleisalz: gelb. Kobaltosalz: blaurot. Ferrisalz: gelb. Ferrosalz: rostbraun, an der Luft gelbbraun werdend.

2-Phenyl-2-methyltriazen-1-cyanamidimidmethan,



2 g Natriumsalz werden mit 2 g Jodmethyl und 100 ccm Alkohol 2 Stunden lang erwärmt. Die Lösung wird dann mit

v. Walther u. Grieshammer: Diazoaminoverbindg. 223

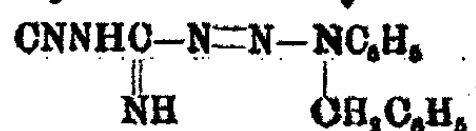
Wasser versetzt und die ausfallende Substanz aus Alkohol umkrystallisiert, wobei man gelbe Nadeln erhält. Die Verbindung läßt sich einfacher durch Schütteln der alkalisch-wäßrigen Lösung des Natriumsalzes mit Dimethylsulfat herstellen, wie es bei dem aus diazotiertem p-Toluidin erhaltenen Körper beschrieben wird. Bei diesem Körper wurde auch die Konstitution durch Spaltung untersucht.

Zersetzungspunkt 167°—168°. Löslich in warmem Alkohol und Benzol, schwer löslich in Wasser, Natronlauge und Eisessig.

0,0875 g gaben 81,1 ccm N bei 16° und 755 mm.

$C_6H_{10}N_6$. Gef. N (41,58) +0,18%.

2-Phenyl-2-benzyltriazen-1-cyanamidimidmethan,



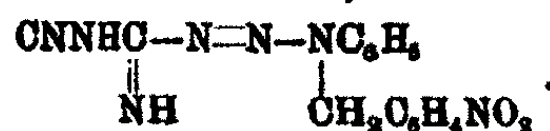
Durch einstündiges Erhitzen der Natriumverbindung mit der berechneten Menge Benzylchlorid und wenig Alkohol erhält man eine mittelmäßige Ausbeute der Benzylverbindung. Schneller kann man in Pyridinlösung arbeiten, jedoch ist das Produkt weniger rein. 1 g Natriumsalz wird mit 10 ccm Pyridin und 1 ccm Benzylchlorid versetzt und angewärmt. Unter Wärmeentwicklung entsteht eine dunkelrote Lösung, aus der durch Wasserzusatz die durch Verunreinigungen rotgefärbte Benzylverbindung ausgefällt wird. Sie wird wiederholt aus Alkohol umkrystallisiert und bildet farblose, verfilzte Nadeln vom Zersetzungspunkt 165°—166°.

0,1025 g gaben 0,2425 g CO_2 und 0,0479 g H_2O .

0,0829 g gaben 21,4 ccm N bei 15° und 753 mm.

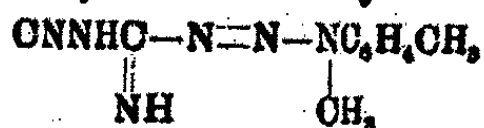
$C_{16}H_{14}N_6$. Gef. C (64,72) —0,19; H (5,05) +0,18; N (80,29) +0,09%.

2-Phenyl-2-paranitrobenzyltriazen-1-cyanamidimidmethan,



6 g Natriumsalz in alkoholischer Lösung und 6 g p-Nitrobenzylchlorid werden 1 Stunde lang erhitzt. Die auskrystalli-

2-p-Tolyl-2-methyltriazen-1-cyanamidimidmethan,



20 g freie Verbindung werden in 300 ccm Wasser und 80 ccm Natronlauge gelöst. Dann wird mit etwa 2 g Dimethylsulfat geschüttelt. Nach kurzer Zeit scheidet sich die Methylverbindung ab. Da diese erste Fällung gewöhnlich unrein ist, wird sie gesondert abgesaugt. Nun wird abwechselnd Dimethylsulfat zugegeben, geschüttelt und abgesaugt, bis man keine Fällung mehr erhält. Die Lösung muß stets Alkali im Überschuß enthalten. Die Methylverbindung wird erst mit verdünnter Natronlauge, dann mit Wasser gewaschen und schließlich zweimal aus Alkohol umkrystallisiert. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Benzol. Läßt sich aus Alkohol sowie 90prozent. Essigsäure umkrystallisieren. Zersetzungspunkt: 155°—158°. Gelbe Nadeln.

0,0891 g gaben 0,1840 g CO₂ und 0,0841 g H₂O.

0,0868 g gaben 82,2 ccm N bei 14° und 755 mm.

C₁₀H₁₁N₃. Gef. C (56,34) —0,02; H (4,22) +0,06; N (39,44) —0,18%.

Diazostickstoff nach Mehner¹⁾: 0,8541 g gaben 89,2 ccm N bei 18° und 750 mm.

	Berechnet:	Gefunden:
N	13,55	12,82 % .

Säurespaltung der Methylverbindung.

Wie schon erwähnt, ergibt die Spaltung des Benzolazodicyandiamids mit Wasser Dicyandiamid und Phenol bzw. Schmierer. Anilin konnte nicht nachgewiesen werden. Dieselbe Spaltung tritt mit verdünnten Säuren ein. (Mit konzentrierteren Säuren verläuft die Spaltung in anderer Richtung, wie später beschrieben wird.) Diese Befunde sind eindeutig, da sich die gleichen Verhältnisse auch bei den analogen Körpern wiederholen. Es war nun interessant zu prüfen, wie sich die alkylierten Diazoaminoverbindungen gegen verdünnte Säuren verhalten würden. Gegen Wasser und verdünnte Säuren sind sie beständiger als die Muttersubstanzen. Der Zerfall ergibt als Spaltungsprodukt alkyliertes Anilin, hier also Methyl-p-Toluidin

¹⁾ Dies. Journ. [2] 63, 304.

und die andere Hälfte Dicyandiamid, welches bei dem längeren Kochen mit Säure weiter zerfällt. Neben dem Methyltoluidin trat in geringer Menge, ca. 0,5 g bei dem unten angeführten Ansatz, p-Kresol auf. Dieses konnte einwandfrei durch den Geruch, durch die Eisenchloridreaktion und durch die Gewinnung der Benzoylverbindung vom Schmp. 71° nachgewiesen werden. Die Interpretation dieses Befundes kann nur dahin lauten, daß bei der Methylierung des Benzolazokörpers die Methylgruppe an das Stickstoffatom des aromatischenamins tritt¹⁾, daß aber andererseits sich in kleiner Menge ein Isomeres bildet, welches bei der Reinigung nicht entfernt werden konnte, aber natürlich keinen Einfluß auf das Analysenresultat hatte. Der Ausfall der Alkylierung ist kein Beweis für den Sitz des ursprünglich vorhandenen Wasserstoffatoms.

7 g der Methylierbindung werden 3 Stunden lang am Rückflußkühler mit 400 ccm 3prozent. Schwefelsäure erhitzt, bis die Stickstoffentwicklung aufhört. Dann werden 200 ccm abdestilliert, das Destillat ausgeäthert und der Äther verdunstet. Der Eindunstrückstand, ein Öl, löslich in Natronlauge und daraus fällbar mit Salzsäure, riecht deutlich nach Kresol und gibt die Eisenchloridreaktion auf Phenole. Gibt man zu der nunmehr Kresol nicht mehr enthaltenden Lösung Natronlauge, so erhält man eine Fällung, die durch Kochsalzzusatz noch verstärkt wird. Es sind Öltröpfchen. Beim Erhitzen tritt ein anisähnlicher Geruch auf. Beim Destillieren der alkalischen Lösung tritt im Anfang und zuletzt, wenn die Lösung schon weiter eingedampft ist, starker Ammoniakgeruch infolge der Zersetzung der Cyan- bzw. Harnstoffverbindungen, auf.

Das Destillat, welches in Salzsäure aufgefangen wird, wird eingedampft, alkalisch gemacht und ausgeäthert. Die Ätherlösung wird filtriert, getrocknet und eingedunstet. Das zurückbleibende Öl wird in verdünnter Schwefelsäure gelöst. Unter Kühlung gibt man Nitritlösung zu. Das sofort ausfallende Nitrosamin wird aus einem Alkoholäthergemisch umkrystallisiert. Große, gut ausgebildete Prismen. Schmp. 53°. Es ist das Nitrosamin des Monomethyltoluidins.²⁾

¹⁾ Ber. 37, 2374.

²⁾ Ber. 10, 1584; 24, 2081.

228 v. Walther u. Grieshammer: Diazoaminoverbindg.

2 g p-Toluolazodicyandiamid werden mit p-Toluidin und etwas salzsaurem Anilin 8 Stunden lang auf 60° erwärmt, 12 Stunden lang stehen gelassen und dann wieder geschmolzen. Die Schmelze wird in konzentrierte Salzsäure, die mit Eis versetzt ist, eingegossen. Nun wird abgesaugt und mit wenig verdünnter Salzsäure nachgewaschen. Die entstandene salzsaure Verbindung wird in wenig Alkohol gelöst und die Lösung mit Ammoniak versetzt. Die ausfallende freie Verbindung wird aus Alkohol umkrystallisiert. Zu diesem Zwecke wird zu der heißen alkoholischen Lösung so viel Wasser zugesetzt, bis Trübung eintritt.¹⁾ Wie der Schmelzpunkt und die Analyse ergibt, ist Aminoazoparatoluol entstanden. Schmp. 117°. Es tritt also eine Aufspaltung in die Komponenten ein. Das Diazoniumsalz reagiert mit dem Toluidin unter Bildung der betreffenden Aminoazoverbindung.

0,0871 g gaben 18,9 ccm N bei 19° und 757 ccm.

$C_{11}H_{10}N_2$. Gef. N (18,66) — 0,08%.

o-Toluolazodicyandiamid oder 1-o-Tolyltriazene-
2-cyanamidimidmethan,



Die Methode der Darstellung und die angewendeten Mengen sind dieselben wie bei der Paraverbindung. Während diese sofort ziemlich rein ausfällt, erhält man bei der Kupplung der Orthoverbindung viel Verunreinigung²⁾ durch Schmierer und Diazoaminotoluol. Die rohe Verbindung wird deshalb in verdünnter Natronlauge gelöst und die Lösung filtriert. Durch Fällen mit Salzsäure bekommt man jetzt ein rein gelbes Produkt, das in Natronlauge vollständig löslich ist. Die Reinigung wird über die Natriumverbindung durchgeführt, die in der früher beschriebenen Weise dargestellt wird. Zersetzungspunkt: 114°. Gelbe Nadeln aus Alkohol. Schwer löslich in Benzol, löslich in Wasser. Da die Analysen der Methyl- und Benzylverbindung der angenommenen Formel entsprechende Resultate ergeben, wurde auf eine Analyse der freien Verbindung verzichtet.

¹⁾ Stüdel u. Bauer, Ber. 19, 1952; 25, 1349.

²⁾ Vermutlich entsteht Indazol.

v. Walther u. Grieshammer; Diazoaminoverbindg. 229

Das Natriumsalz krystallisiert in gelben Nadeln. Es ist leicht löslich in warmem, absolutem Alkohol, dagegen schwer löslich in Ligroin und Benzol.

2-o-Tolyl-2-methyltriazen-1-cyanamidimidmethan,



Die Methylverbindung wird durch Schütteln der alkalisch-wässrigen Lösung des Natriumsalzes mit Dimethylsulfat leicht erhalten. Die nach kurzer Zeit ausfallende Verbindung wird zur Reinigung in warmem Alkohol gelöst und das Filtrat mit Wasser wieder ausgefällt. Die Verbindung krystallisiert aus Benzol in schwach gelb gefärbten Blättchen vom Zersetzungspunkt 152°. Löslich in warmem Alkohol und Benzol, schwer löslich in Ligroin und Äther, unlöslich in Wasser und Petroläther. Die Lösung der Verbindung in verdünntem oder absolutem Alkohol ist gegen Erhitzen empfindlicher als die Lösung des Methylkörpers der Paraverbindung.

0,0838 g gaben 27,6 ccm N bei 12° und 754 mm.
 $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{N}_6$. Gef. N (39,44) -0,07%.

2-o-Tolyl-2-benzyltriazen-1-cyanamidimidmethan,



7 g Natriumsalz werden mit 100 g absolutem Alkohol und 5 g Benzylchlorid 1 Stunde lang am Rückflußkühler erhitzt. Dann wird zur Krystallisation eingedampft und die abgesaugte Verbindung wiederholt aus Alkohol unter Knochenkohlenzusatz umkrystallisiert. Schwach gelblich gefärbte, verfilzte Nadeln. Zersetzungspunkt 160°.

0,0981 g gaben 22,8 ccm N bei 18° und 752 mm.
 $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{N}_6$. Gef. N (28,77) +0,16%.

m-Toluolazodicyandiamid oder 1-m-Tolyltriazen-2-cyanamidimidmethan,



Die Darstellung erfolgt ebenso wie beim p-Toluolkörper. Um den Einfluß der Zeit auf die in alkalischer Lösung

230 v. Walther u. Grieshammer: Diazoaminoverbindg.

erfolgende Kupplung kennen zu lernen, wurde nach der ersten Fällung die abgesaugte, wieder alkalisch gemachte Flüssigkeit in zwei gleiche Teile geteilt. Der eine Teil blieb 2, der andere 5 Minuten lang alkalisch. Durch Ansäuern wurde in beiden Fällen 5,2 g Substanz ausgefällt. Das Gleichgewicht hat sich also schon eingestellt, bevor 2 Minuten vergangen sind. Zur Reinigung wurde in der üblichen Weise das Kaliumsalz hergestellt, da es etwas schwerer löslich ist als das Natriumsalz.

Die freie Verbindung krystallisiert gut aus Alkohol in gelben Nadeln vom Zersetzungspunkt 115°. Unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Benzol, löslich in warmem Alkohol.

2-m-Tolyl-2-methyltriazen-1-cyanamidimidmethan,



In der üblichen Weise dargestellt. Schlechte Ausbeute. Die Verbindung krystallisiert aus Benzol in gelben Nadeln. Leicht löslich in Alkohol, löslich in Benzol, sehr schwer löslich in Wasser. Der Körper sintert von 180° an und zersetzt sich von 148° an.

2-m-Tolyl-2-benzyltriazen-1-cyanamidimidmethan,



In der üblichen Weise dargestellt. Aus Alkohol erhält man beinahe farblose, gelblich schimmernde Nadeln und Prismen. Zersetzungspunkt 158°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Benzol.

0,0186 g gaben 18,1 ccm N bei 17° und 756 mm.

$\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_6$. Gef. N (38,77) — 0,08%.

p-Chlorbenzolazodicyandiamid oder 1-p-Chlorphenyltriazen-2-cyanamidimidmethan,



32 g p-Chloranilin werden mit 55 ccm konzentrierter Salzsäure und 18 g Nitrit diazotiert und dann mit 22 g Dicyan-

232 v. Walther u. Grieshammer: Diazoaminoverbindg.

Die Darstellung entspricht der des Tolybenzylkörpers. Farblose, verfilzte Nadeln. Zersetzung bei 170°—175°.

0,1032 g gaben 24,2 ccm N bei 22° und 758 mm.

$C_{11}H_{10}N_2Cl$. Gef. N (26,9) +0,16%.

Reduktion des p-Chlorbenzolazodicyandiamids.

Wie bei dem Benzolazokörper des näheren angegeben worden ist, hatten Reduktionsversuche mit diesem kein positives Resultat. Es wurde auch der p-Chlorbenzolkörper den gleichen Versuchen unterworfen, wobei so wie dort auch die Bildung eines Aminodicyandiamids erhofft wurde. Die Verwendung von Zinnchlorür und Hydrosulfit sowie von Zink und verdünnter Salzsäure führten nicht zum Ziel. Die Reduktion gelang jedoch in folgender Weise, allerdings nur insoweit, als das Entstehen eines reduzierend wirkenden Spaltungsproduktes nachgewiesen werden konnte. Zugleich entstand in größerer Menge p-Chloranilin. Die Isolierung des Hydrazins gelang leider nicht.

10 g freie Verbindung werden mit 20 g Zink fein verrieben und dann innerhalb einer Stunde in ein Gemisch von 30 ccm Eisessig und 50 ccm Wasser eingetragen. Die Temperatur darf nicht über 50° steigen. Gegen Ende der Reduktion muß man erwärmen, um 50° zu erhalten. Die auftretende schwache Gasentwicklung ist auf Wasserstoffentwicklung und wohl auch auf geringe Zersetzung zurückzuführen. Man erhält einen durch wenig Schmierer verunreinigten Krystallbrei. Bei Zusatz von Wasser tritt Lösung des essigsauren Zinks und Abscheidung von p-Chloranilin neben etwas basisch essigsaurem Zink ein. Ein Teil der Flüssigkeit wird zum Nachweis des p-Chloranilins nach Zusatz von Eisessig mit Benzaldehyd geschüttelt. Die Benzalverbindung des p-Chloranilins fällt ans, welche wiederholt aus Alkohol umkrystallisiert bei 62° schmilzt.

0,0986 g gaben 5,6 ccm N bei 22° und 759 mm.

$C_{10}H_9NCl$. Gef. N (6,5) +0,1%.

Die vom größten Teil des p-Chloranilins durch Filtration getrennte Flüssigkeit gibt mit Kupfersulfat eine geringe, schmutziggrüne, voluminöse Fällung, die rasch infolge Reduktion dunkel wird.

Es wurden verschiedene Wege eingeschlagen, um das erhoffte Aminodicyandiamid zu erhalten.

1. Das Filtrat wird mit Schwefelwasserstoff behandelt. Das Schwefelzink wird abfiltriert und ausgewaschen. Beim Eindampfen der Flüssigkeit verflüchtigt sich das noch vorhandene p-Chloranilin. Der Rückstand wird mit Alkohol verrieben. Ungelöst bleibt etwas Schwefelzink bzw. basisches Salz. In Lösung geht eine stark reduzierende Verbindung und etwa 0,2 g eines Körpers, der einmal aus Alkohol umkrystallisiert bei 190° schmilzt und durch Analyse und Silbersalz als Dicyandiamid mit ziemlicher Sicherheit erkannt wird.

0,0556 g gaben 82,1 ccm N bei 15° und 757 mm.

$C_2N_4H_4$. Gef. N (66,7) +1,5.

Dieses Dicyandiamid ist wohl nur durch direkte Säurespaltung im Reduktionsansatz, aber nicht durch Reduktion entstanden. Die Silbernitrat in essigsaurer Lösung stark reduzierende Verbindung konnte ihrer geringen Menge wegen leider nicht isoliert werden.

2. Zink und p-Chloranilin werden mit Soda ausgefällt und das Filtrat noch mit Chloroform extrahiert. Das Filtrat reduziert Silbernitrat in der Kälte. Quecksilberchlorid und Kupfersulfat geben in geringer Menge Fällungen, die in der Hitze reduziert werden.

3. Der bei der Reduktion erhaltene Krystallbrei wird dreimal mit Äther extrahiert. p-Chloranilin und eine Spur des stark reduzierenden Körpers gehen in Lösung. Der Rückstand, der eine feste Masse bildet, wird mit absolutem Alkohol verrieben. Von dem basisch essigsauren Zink wird der Alkohol abgesaugt. Die geringe Menge Zink im Alkohol wird mit Schwefelwasserstoff gefällt. Nun wird auf einige Kubikzentimeter eingedampft. Es krystallisiert nichts aus. Die Reduktion von Silbernitrat ist sehr kräftig. Mit Pikrinsäure erhält man aus schwach essigsaurer Lösung ein Pikrat, das aus Wasser, dem ein Tropfen Eisessig zugesetzt ist, umkrystallisiert wird. Schmp. 190°.

Ein Zinkpikrat kann nicht vorliegen, da beim Erhitzen auf Platin kein Rückstand bleibt und die Analyse einen anderen Stickstoffgehalt angibt. Auch auf Chlorphenylhydrazinpikrat berechnet ergibt sich ein zu hoher Stickstoffgehalt. Eine

¹⁾ Hantzsch Ber. 34, 829.

234 v. Walther u. Grieshammer: Diazoaminverbindg.

Differenz im Stickstoffgehalt von mehr als 1 Proz. ergibt sich auch bei der Berechnung auf ein Pikrat des Aminodicyandiamids. Ein Pikrat des Dicyandiamids kann nicht vorliegen, da dieses bei 280° schmilzt.¹⁾

0,0448 g gaben 29,2 ccm N bei 15° und 755 mm.

Gefunden: 29,2% N.

Berechnet für Zinkpikrat: 16,1% N

" " $\text{ONNHCONHNH}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_7) = 34,1\%$

NH

" " $\text{ONNHCONHNH}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_7)_2 = 27,8\%$

NH

" " $(\text{NH}_2\text{CONHNH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_7 = 29,6\%$

NH

" " $\text{ClC}_6\text{H}_4\text{NHNH}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_7) = 18,9\%$

Verreibt man die eingedampfte Lösung des reduzierenden Körpers mit Benzaldehyd, so erhält man eine Verbindung, die durch Waschen mit Äther und Alkohol gereinigt wird. Sehr schwer löslich in Wasser, Benzol, Äther und Alkohol, etwas löslich in Essigäther. Diese Lösung wird filtriert und eingedunstet. Schwach gelblich gefärbte Substanz, die von 170° an sich langsam zersetzt. Eine Analyse konnte wegen der geringen Ausbeute nicht ausgeführt werden.

Die Menge Aminodicyandiamid, soweit es überhaupt entstanden ist, ist also sehr gering.

p-Brombenzolazodicyandiamid oder 1-p-Bromphenyl-
triazen-2-cyanamidimidmethan,

$\text{CNNHC-NH-N=NC}_6\text{H}_4\text{Br}$

NH

17 g p-Bromanilin werden in der üblichen Weise mit 7,2 g Nitrit diazotiert. Eine Lösung von 9 g Dicyandiamid in Wasser wird zugegeben. Nun wird je fünfmal alkalisch gemacht und mit Säure gefällt. Die Ausbeute beträgt 20 g. Die Reinigung erfolgt wie bei den früher beschriebenen Körpern über das Natriumsalz. Zersetzungspunkt der mit Säure gefällten Verbindung 156°. Unlöslich in Äther, Benzol, Essigester und

¹⁾ Chem. Centr. 1909, II, S. 848.

v. Walther u. Grieshammer: Diazoaminoverbindg. 235

Wasser, schwer löslich in Alkohol und Methylalkohol. Die Substanz aus Alkohol umkrystallisiert bildet Rhomben, deren Zersetzungspunkt bei 160° liegt. Der Körper gibt ein in Pyridin leicht lösliches, gelbliches Pyridinsalz.

0,1032 g gaben 0,1856 g CO₂ und 0,0257 g H₂O.

0,0924 g gaben 24,2 ccm N bei 10° und 758 mm.

C₉H₇N₃Br. Gef. C (85,95) -0,1; H (2,92) +0,2;
N (31,45) -0,15%.

2-p-Bromphenyl-2-methyltriazen-1-cyanamidimid-
methan,

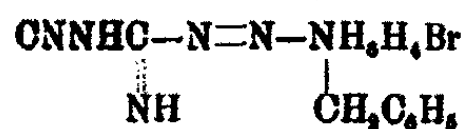


Die Darstellung erfolgt in der bei dem p-Toluidinkörper beschriebenen Weise. Zersetzungspunkt 185°. Gelbe Nadeln. Leicht löslich in warmem Alkohol, löslich in Benzol, unlöslich in Äther und Wasser.

0,0881 g gaben 21,4 ccm N bei 8° und 764 mm.

C₉H₇N₃Br. Gef. N (29,9) -0,2%.

2-p-Bromphenyl-2-benzyltriazen-1-cyanamidimid-
methan,



Die Darstellung entspricht der des p-Tolylbenzylkörpers. Farblose, verfilzte Nadeln. Zersetzungspunkt 186°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Benzol, löslich in warmem Alkohol.

0,0734 g gaben 14,1 ccm N bei 8° und 762 mm.

C₁₃H₁₃N₃Br. Gef. N (23,52) -0,12%.

o-Carbonsäure des Benzolazodicyandiamids oder
o-Carbonsäure des 1-Phenyltriazen-2-cyanamidimid-
methans,



14 g Anthranilsäure werden in wenig heißem Wasser gelöst und die Lösung dann mit kaltem Wasser auf 2 Liter verdünnt. Ohne Säure und Eiszusatz werden nun 7,2 g Nitrit,

236 v. Walther u. Grieshammer: Diazoaminverbindg.

gelöst in Wasser, unter Rühren zugegeben.¹⁾ Nach etwa 10 Minuten wird filtriert und eine Lösung von 9 g Dicyandiamid zugegeben. Die Kupplung tritt langsam ein, sie wird jedoch in alkalischer Lösung vollständiger. Nachdem man sich durch Reagenzglasproben überzeugt hat, ob Fällung erfolgt, wird nach einigen Minuten die Diazoaminverbindung mit verdünnter Salzsäure ausgefällt. Es kann etwa fünfmal, nachdem man alkalisch gemacht hat, mit Säure gefällt werden. Die erste Fällung ist meist stark rot gefärbt und wird für sich aufbewahrt. Die Zerlegung der bisher beschriebenen Natriumverbindungen gelingt auch stets mit Essigsäure. Hier dagegen kann man nur Mineralsäure anwenden. Es liegt also das Salz einer relativ starken Säure vor. Ausbeute: 18 g, ohne die erste Fällung.

Die Diazoaminverbindung ist in warmem Alkohol und Methylalkohol leicht löslich. Sie ist unlöslich in Wasser und sehr schwer löslich in Benzol, Petroläther, Äther, Essigester und Chloroform. Die Verbindung ist in alkoholischer Lösung gegen Erwärmen noch empfindlicher als die früher dargestellten Körper. Aus Methylalkohol erhält man gelbe, warzenartige Krystallaggregate, deren Zersetzungspunkt etwa bei 98° liegt. Die wiederholt ausgeführte Stickstoffanalyse der umkrystallisierten Verbindung ergibt einen Wert, der um 3 Proz. zu niedrig ist. Die Reinigung wurde deshalb auch hier wieder über das Natriumsalz ausgeführt. Die rohe Verbindung wird in Alkali gelöst, die Lösung wird filtriert und mit Salzsäure gefällt. Die Ausfällung wird gut ausgewaschen.

0,0940 g gaben 0,1604 g CO₂ und 0,0815 g H₂O.

0,0888 g gaben 25,8 ccm N bei 18° und 749 mm.

C₈H₈N₂O₄. Gef. C (46,55) -0,05; H (3,45) +0,25; N (36,2) -0,5%.

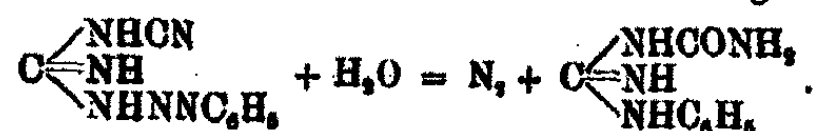
Eine Molekulargewichtsbestimmung nach Eykman gelang nicht, da Zersetzung eintritt bzw. eine Umsetzung mit Phenol stattfindet. Die Phenollösung ist lebhaft rot gefärbt. Die freie Verbindung wird in kochendes Wasser eingetragen. Sie zerfällt sofort unter Stickstoffentwicklung und Bildung geringer Mengen Schmierer. Aus dem Filtrat krystallisiert Salicylsäure aus. Der Eindampfrückstand wird mit Äther ausgezogen, wobei

¹⁾ Neubäusser, Diss., Dresden 1904.

Man sieht also, daß das Silbersalz ganz analog dem Natriumsalz zusammengesetzt ist. Mit Hilfe des Natriumsalzes eine Methyl- oder Benzylverbindung darzustellen gelang nicht.

Einwirkung von Salzsäure und Alkohol auf
Arylazodicyandiamide.

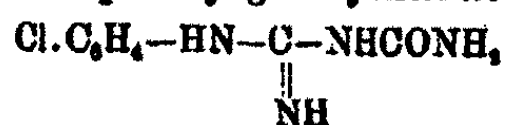
Trotz der nachgewiesenen Empfindlichkeit der Benzolazodicyandiamide gegen verdünnte, wäßrige Säure wurde doch der Versuch gemacht, in absolut alkoholischer Lösung mit Salzsäure unter den nötigen Vorsichtsmaßregeln eine Veresterung der Cyangruppe zu erzielen. Es ergab sich dabei eine unerwartete Umsetzung, indem unter Stickstoffabgabe zwar eine Zersetzung der Benzolazoverbindung eintritt, aber keine Spaltung in die beiden Komponenten bzw. die Zerfallsprodukte. Es blieb vielmehr der aromatische Rest an Dicyandiamid gebunden, und es entsteht, unter teilweiser Verseifung der Cyangruppe, Phenylguanylharnstoff nach der Gleichung:



Vertreter aus der Gruppe der Arylguanylharnstoffe sind noch nicht bekannt. Ebenso ist, wie schon in der Einleitung angeführt wurde, eine ganz analoge Umsetzung bei den Diazoaminverbindungen bisher noch nicht festgestellt worden.¹⁾ Wenn das hier erzielte Ergebnis in dem Verhalten des Diazoaminobenzols ein Analogon hätte, so würde nach der angeführten Gleichung ein Diphenylamin entstehen.

Die Versuche wurden mit dem p-Chlorbenzolazokörper vorgenommen, da dieser in besonders reichlicher Menge vorlag. Es stellte sich bald heraus, daß es zweckmäßiger ist, an Stelle einer Lösung eine Suspension zu verwenden.

p-Chlorphenylguanylharnstoff,



10 g p-Chlorbenzolazodicyandiamid werden in 100 ccm Alkohol suspendiert und Salzsäuregas eingeleitet. Es tritt Er-

¹⁾ Vgl. hierzu Anm. 1 S. 217.

wärmung, Stickstoffentwicklung und Lösung ein. Die Lösung wird auf dem Wasserbad eingedampft. Der chlorammonhaltige Rückstand wird dreimal aus absolutem Alkohol umkrystallisiert, wobei einmal Knochenkohle zugesetzt wird. Ausbeute: 4 g farblose Prismen. Schmp.: 172°—173°. Leicht löslich in Wasser und absolutem Alkohol, sehr schwer löslich in Benzol und Äther.

Die Verwendung von wäßriger, konzentrierter Salzsäure, die man der Alkoholsuspension zusetzt, vereinfacht die Darstellung etwas. Man erhält die Verbindung auch ohne Alkoholzusatz, wenn etwa 14prozent. Salzsäure zur Zersetzung dient. Dieses Verfahren ist jedoch für die Aufarbeitung und in bezug auf die Ausbeute am wenigsten vorteilhaft. Trägt man die Substanz direkt in alkoholische Salzsäure ein, so kann es zu einer Verpuffung kommen.

0,1102 g gaben 0,1561 g CO₂ und 0,0430 g H₂O.
 0,0976 g gaben 19,1 ccm N bei 21° und 758 mm.
 0,1712 g gaben 0,0975 g AgCl (dissoziierbares Cl).

C₆H₆N₄OCl, HCl. Gef. C (83,55) +0,08; H (4,05) +0,3;
 N (22,5) +0,16%.

Molekulargewichtsbestimmung nach Eykman.

0,1728 g, gelöst in 14,9 g Phenol, gaben 0,87° Erniedrigung:

$$M = \frac{G \cdot p}{T} = \frac{7,5 \cdot 11,6}{0,87} = 235 \text{ statt } 249.$$

Ein gelbes, in Prismen krystallisierendes Platinsalz fällt bei Zusatz von Platinchlorid zur schwach angesäuerten, wäßrigen Lösung des salzsauren Salzes aus.

0,1117 g gaben 0,0259 g Pt.

(C₆H₆N₄OCl, HCl)₂PtCl₄. Gef. Pt (23,85) —0,15%.

Darstellung der freien Base.

Die konzentrierte, wäßrige Lösung der reinen, salzsauren Verbindung wird mit Natronlauge versetzt. Es scheidet sich ein Öl ab, das bald fest wird und aus wenig Wasser gut umkrystallisierbar ist. Farblose Rhomben. Schmp. 125°. Löslich in Benzol, Wasser und Alkohol, schwer löslich in Äther. Die Verbindung gibt ein in Säuren und Ammoniak leicht lösliches Silbersalz, sowie ein Pikrat vom Schmp. 195°.

240 v. Walther u. Grieshammer: Diazoaminverbindg.

0,0882 g gaben 0,1458 g CO₂ und 0,0854 g H₂O.

0,0785 g gaben 18,1 cem N bei 22° und 747 mm.

0,0885 g gaben 0,0658 g AgCl.

C₈H₉N₂OCl. Gef. C (45,15) -0,22; H (4,25) +0,24;
N (26,35) -0,07; Cl (16,7) -0,8%.

Analyse des Pikrats.

0,0551 g gaben 10,9 cem N bei 26° und 755 mm.

(C₈H₉N₂OCl)(C₆H₅N₃O₇). Gef. N (22,2) +0,24%.

Bei der Molekulargewichtsbestimmung nach Eykman wird 182 statt 212,5 gefunden. Der basische Körper reagiert offenbar mit dem Phenol.

Da bei der Stickstoffbestimmung bei diesen Körpern leicht Stickoxyd entsteht, müssen stets zwei Kupferspiralen angewendet werden.

Chlorphenylacetylguanylharnstoff,



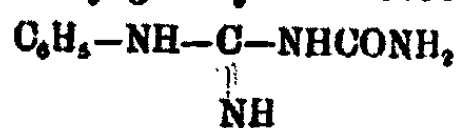
Die freie Base wird in wenig Essigsäureanhydrid gelöst. Es krystallisiert nach kurzer Zeit ein farbloser Körper aus, der in Wasser, Alkohol, Ligroin, Petroläther, Chloroform und Aceton sehr schwer löslich, in Benzol schwer löslich und in Essigester löslich ist. Durch Eindunsten einer Lösung in Essigester werden Prismen erhalten, die bei 150°—151° schmelzen.

0,0828 g gaben 15,8 cem N bei 15° und 752 mm.

C₁₀H₁₁N₂O₂Cl. Gef. N (22,0) +0,1%.

Das Ergebnis der Untersuchung ist also, daß als Grundsubstanz Chlorphenylguanylharnstoff vorliegt. Der Konstitutionsbeweis durch Synthese, der später behandelt werden soll, wurde mit dem Phenylkörper durchgeführt, weil bei diesem die Möglichkeit da war, hinsichtlich der Ausgangsmaterialien Vergleichsangaben der Literatur zu benutzen. Zunächst sollen die anderen dargestellten Arylguanylharnstoffe besprochen werden.

Phenylguanylharnstoff,



Das salzsaure Salz wird beim Eindampfen der alkoholischen Suspension mit konzentrierter Salzsäure erhalten. Durch wieder-

v. Walther u. Grieshammer: Diazoaminoverbindg. 241

holtes Umkrystallisieren aus Wasser erhält man farblose Prismen vom Schmp. 174°—175°. Löslich in Wasser und Alkohol, sehr schwer löslich in Benzol und Äther.

0,0887 g gaben 19,8 ccm N bei 17° und 755 mm.

0,1775 g gaben 0,1170 g AgCl.

$C_6H_{10}N_4O, HCl$. Gef. N (16,5) —0,2; Cl (16,55) —0,25%.

Freie Base.

Die konzentrierte, wäßrige Lösung des reinen salzsauren Salzes wird mit Natronlauge gefällt. Die aus Wasser umkrystallisierte Substanz bildet sechskantige, farblose Prismen vom Schmp. 62°—63°. Löslich in Wasser, Alkohol und Benzol, schwer löslich in Äther.

0,0852 g gaben 22,6 ccm N bei 12° und 748 mm.

$C_6H_{10}N_4O$. Gef. N (31,45) —0,14%.

Aus der wäßrigen Lösung kann ein bei 181°—182° schmelzendes Pikrat gefällt werden, welches aus Wasser umkrystallisiert wird.

0,0784 g gaben 15,0 ccm N bei 12° und 748 mm.

$(C_6H_{10}N_4O)(C_6H_5N_2O_7)$. Gef. N (24,1) +0,21%.

p-Tolylguanylharnstoff,



Die alkoholische Suspension des p-Toluolazodicyandiamids wird mit einigen Kubikzentimetern konzentrierter Salzsäure versetzt und eingedampft. Der Eindampfrückstand wird mit Essigester und Benzol ausgewaschen. Das trockene Salz wird in wenig absolutem Alkohol gelöst. Die Lösung wird mit Knochenkohle gekocht, filtriert und darauf bis zur Ausfällung mit Petroläther versetzt. Nach einigen Stunden wird abgesaugt, mit Benzol nachgewaschen und wiederholt aus Wasser umkrystallisiert. Das salzsaure Salz bildet farblose Prismen vom Schmp. 167°—168°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, sehr schwer löslich in Benzol, Ligroin, Petroläther und Äther.

Freie Base.

Da die Reinigung der salzsauren Verbindung mit großen Verlusten verbunden ist, wird zur Darstellung der freien Base

242 v. Walther u. Grieshammer: Diazoaminverbindg.

das mit Essigester und Benzol ausgewaschene unreine, salzsaure Salz benutzt. Dieses wird in wenig Wasser gelöst und mit Natronlauge gefällt. Die zunächst ölige, rasch fest werdende Fällung ergibt beim Umkrystallisieren aus Wasser farblose, zu Sternen angeordnete, rechteckige Blättchen vom Schmp. 143°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, sehr schwer löslich in Benzol und Äther.

0,0926 g gaben 0,1907 g CO₂ und 0,0580 g H₂O.
0,0928 g gaben 28,4 ccm N bei 19° und 752 mm.

C₉H₁₁N₃O. Gef. C (56,25) -0,09; H (6,25) +0,15;
N (29,16) +0,16%.

o-Tolylguanylharnstoff,

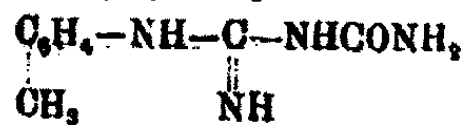


Die mit konzentrierter Salzsäure versetzte alkoholische Suspension der Diazoaminverbindung ergibt beim Eindampfen chlorammonhaltige Schmierer. Nach 8 Tagen ist die Masse etwas krystallinisch geworden. Die Schmierer werden mit kaltem Essigester weggelöst. Zur Reinigung des salzsauren Salzes wird aus möglichst wenig Wasser umkrystallisiert. Farblose Nadeln. In Wasser und Alkohol leicht, in Benzol und Essigester schwer löslich. Schmelzpunkt der einmal umkrystallisierten Verbindung 73°—74°. Die Ausbeute ist sehr schlecht.

Freie Base.

Das von Schmierer befreite rohe, salzsaure Salz wird in wenig Wasser gelöst und die Lösung mit Natronlauge versetzt. Die ausfallende ölige Substanz wird mit Äther extrahiert. Es hinterbleibt ein fester Körper, der aus einem Gemisch von Benzol mit wenig Alkohol und dann aus Wasser umkrystallisiert wird. Farblose Oktaeder. Schmp. 136°. Leicht löslich in Alkohol und Wasser, schwer löslich in Benzol. Wegen der sehr schlechten Ausbeute konnte keine Analyse ausgeführt werden.

m-Tolylguanylharnstoff,



v. Walther u. Grieshammer: Diazoaminoverbindg. 249

Das salzsaure Salz wird in derselben Weise erhalten, wie dies bei der Paraverbindung beschrieben ist. Farblose Prismen vom Schmp. 183°—184°.

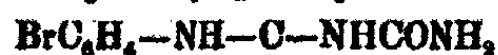
Freie Base.

Die freie Base fällt durch Zusatz von Natronlauge zur konzentrierten, wäßrigen Lösung als Öl aus, das nach einigen Stunden krystallinisch wird. Die Verbindung bildet aus Wasser umkrystallisiert Gruppen von sechskantigen Blättchen, die bei 97°—98° schmelzen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, löslich in Benzol.

0,0688 g gaben 17,4 ccm N bei 17° und 756 mm.

$C_9H_{13}N_2O$. Gef. N (29,16) +0,42%.

p-Bromphenylguanylharnstoff,



NH

Die Darstellung des salzsauren Salzes erfolgt in der beim p-Chlorphenylkörper beschriebenen Weise. Farblose Blättchen, die bei 165° sintern und bei etwa 170° schmelzen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

0,1008 g gaben 16,2 ccm N bei 10° und 752 mm.

$C_9H_9N_2OBr, HCl$. Gef. N (19,1) +0,18%.

Freie Base.

Die konzentrierte, wäßrige Lösung des salzsauren Salzes wird mit Natronlauge gefällt. Die freie Verbindung scheidet sich als ein Öl ab, das nach und nach fest wird. Aus 80proz. Alkohol erhält man farblose Prismen, die bei 145° sintern und bei 152° schmelzen. In kaltem Wasser schwer löslich. Sehr leicht löslich in warmem Alkohol.

$C_9H_9N_2OBr$. Gef. N (21,78) —0,25%.

o-Carbonsäure des Phenylguanylharnstoffs,



COOH NH

Eine Suspension von 10 g der o-Carbonsäure des Benzolazodicyandiamids in 50 ccm Alkohol wird mit einigen Kubik-

244 v. Walther u. Grieshammer: Diazoaminverbindg.

zentimeter konzentrierter Salzsäure versetzt und erwärmt. Ein Teil der entstehenden Verbindung krystallisiert aus, während der Rest durch Eindampfen gewonnen wird. Ausbeute: 3 g. Die Verbindung wird mit Wasser und mit Alkohol ausgewaschen.

Zur Reinigung wird in Natronlage gelöst und mit Bisulfitlösung wieder gefällt, wobei kurz aufgekocht wird. Es tritt eine ziemlich vollständige Entfärbung ein. Weiter wird noch zweimal in Alkali gelöst, mit Knochenkohle gekocht und mit Kohlensäure unvollständig ausgefällt, da die zuletzt gefällte Substanz etwas dunkler gefärbt ist. Dann wird mit schwefliger Säure gefällt. Da die Kohlensäurefällung sich gut absaugen läßt, im Gegensatz zu den anderen Fällungen, wird nach dem Lösen in Alkali noch einmal mit Kohlensäure gefällt. Beinahe farblose Substanz, die bei 250° sintert und sich bei 275°—280° zersetzt. Leicht löslich in Pyridin und Alkalien. Sehr schwer löslich in Wasser, Alkohol, Methylalkohol, Äther, Benzol, Ligroin, Petroläther, Chloroform und Essigester. Aus heißer Ammoniak- und Bisulfitlösung sowie aus Eisessig krystallisiert ein kleiner Teil aus. Prismen bzw. Nadeln.

Aus Bisulfit umkrystallisiert. = 28,5 % N

Mit Bisulfit gefällt, ohne weitere Reinigung = 27,18 „ „

Die durch wiederholte Fällung gereinigte Substanz ergab folgende Resultate:

0,1088 g gaben 0,1985 g CO₂ und 0,0485 g H₂O.

0,0921 g gaben 19,2 ccm N bei 18° und 748 mm.

C₆H₁₀N₄O₆. Gef. C (48,7) +1,1; H (4,4) 0; N (25,2) -0,7%.

Zur Aufklärung dieser Unstimmigkeiten wurde noch das Silbersalz ausgefällt, das in Ammoniaküberschuß unlöslich ist.

0,0889 g gaben 0,0489 g Ag.

C₆H₈N₄O₆Ag₂. Gef. Ag (49,8) +0,07%.

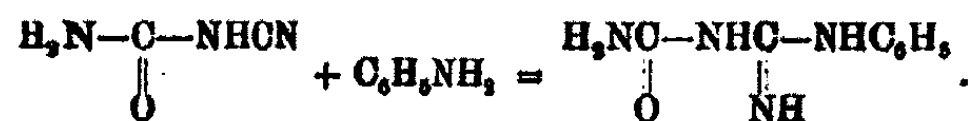
Die oben angegebene Zusammensetzung kann man wohl als die richtige ansehen und den erhaltenen Körper als o-Carbonsäure des Phenylguanylharnstoffs ansprechen.

Nachdem die Reaktion der dargestellten Diazoaminverbindungen mit alkoholischer Salzsäure näher studiert worden war, erschien es interessant, auch die Methylverbindungen mit alkoholischer Salzsäure zu behandeln. Erwartet wurden die entsprechenden Arylmethylguanylharnstoffe. Leider wurden

Gemische erhalten, die nicht getrennt werden konnten und die eine Aufklärung der Konstitution unmöglich machten.¹⁾

Versuche zur Synthese des Phenylguanylharnstoffs.

Um die Konstitution der bei der Spaltung der Arylazodicyandiamide mit alkoholischer Salzsäure erhaltenen Arylguanylharnstoffe festzustellen, war es nötig, einen Repräsentanten derselben, am einfachsten Phenylguanylharnstoff, auf einem anderen Wege herzustellen, und zwar durch Umsetzen von Verbindungen, deren Konstitution bekannt ist. Es wurden verschiedene Wege eingeschlagen, um zu dem gewünschten Ziel zu gelangen. Die drei ersten Versuche schlugen fehl. Sie sollen hier trotzdem geschildert werden, da sie in anderer Richtung Ergebnisse zeitigten. Anschließend hieran soll der zum Ziele führende Weg, nämlich die Synthese des Phenylguanylharnstoffs durch Verseifung der Cyangruppe des von Wheeler zuerst dargestellten Phenylcyan Guanidins, beschrieben werden. Leider wurde die später zu behandelnde Einwirkung der gasförmigen Salzsäure auf eine Äthersuspension des Benzolazodicyandiamids erst nach der Ausführung dieser Versuche zur Synthese studiert. Das entstehende Salzsäureadditionsprodukt zerfällt nämlich leicht in Phenylcyan Guanidin, Stickstoff und Salzsäure. Die Bildung des Phenylcyan Guanidins auf diesem Wege hätte weitere Versuche über die Konstitution erübrigt, da dieser Körper bereits von Wheeler auf anderem Wege dargestellt worden ist. Bei dem ersten Versuche, der zu der Synthese des Phenylguanylharnstoffs führen sollte, wurde von der Annahme ausgegangen, daß das Benzolazodicyandiamid in der warmen alkoholischen Salzsäure intermediär in Cyanharnstoff, Anilin und Stickstoff gespalten wird, und daß die beiden ersteren wieder zusammentreten unter Bildung von Phenylguanylharnstoff:



Die von Emich²⁾ festgestellte Bildung von Dicyandiamidin aus Cyanharnstoffsilber und Chlorammon ist ein analoger Vor-

¹⁾ Näheres vgl. Grieshammer, Dias.

²⁾ Wien. Mon. 10, 843.

gang. Es war also die Umsetzung von salzsaurem Anilin mit Cyanharnstoffsilber zu untersuchen. Zur Darstellung wird Cyanamid mit cyansaurem Kalium umgesetzt nach der Gleichung:



Das Cyanamid wird in bekannter Weise erhalten¹⁾:

Zur Darstellung des Cyanharnstoffsilbers²⁾ läßt man 7 g Cyanamid mit 14 g Kaliumcyanat 24 Stunden lang stehen. Dann wird mit Salpetersäure schwach angesäuert und einige Zeit lang erwärmt, bis das überschüssige Kaliumcyanat zerstört ist. Nun wird mit Silbernitratlösung gefällt, abgesaugt und getrocknet. a) 3,4 g Silbersalz werden mit 1,9 g salzsaurem Anilin in alkoholischer Lösung aufgekocht. Vom Chlorsilber wird abfiltriert. Beim Eindampfen hinterbleibt eine Substanz, die durch Auslaugen mit wenig Wasser in einen leicht und einen schwerer löslichen Teil getrennt werden kann. Der schwer lösliche Teil ist in heißer, verdünnter Salzsäure löslich und wird durch Natronlauge wieder gefällt. Aus Wasser umkrystallisiert, schmilzt er bei 155°.

0,0387 g gaben 6,4 ccm N bei 8° und 758 mm.

$\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O}$. Gef. N (81,5) — 8,4%.

Es liegt also hier der erwartete Körper nicht vor.

Da der Versuch nur zur Darstellung von Phenylguanilharnstoff unternommen worden war, wurde auf eine weitere Untersuchung des erhaltenen Körpers verzichtet. Der leicht lösliche Anteil ist Phenylharnstoff, wie durch Schmelzpunkt und Analyse festgestellt werden konnte. Schmp. 143°—144° (statt 147°).

0,0421 g gaben 7,0 ccm N bei 8° und 764 mm.

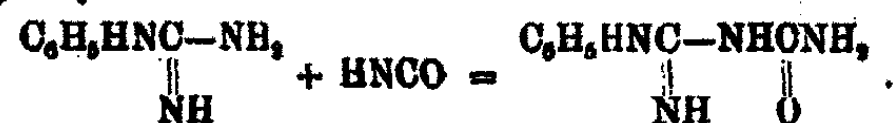
$\text{C}_7\text{H}_8\text{N}_2\text{O}$. Gef. N (20,6) — 0,8%.

b) 2 g Cyanharnstoffsilber werden mit 1,3 g salzsaurem Anilin und etwas Wasser 6 Stunden lang im Einschlußrohr auf 150° erhitzt. Beim Eindampfen des Filtrats entweicht Kohlensäure und Ammoniak. Es krystallisiert ein in Wasser löslicher, in Alkohol schwer löslicher, farbloser Körper aus, der bei 180° schmilzt. Aus Wasser umkrystallisiert erhält man Rhomben. Da die Eigenschaften auch dieses zweiten

¹⁾ Caro, Z. angew. Chem. 23, 2405.

²⁾ Hallwachs, Ann. Chem. 153, 800.

Produktes der Umsetzung von Cyanharnstoffsilber und Anilin von denen des erwarteten Phenylguanylharnstoffs abweichen, wurde auf eine weitere Untersuchung verzichtet. Die Gesichtspunkte, welche dem zweiten erfolglosen Versuch zur Synthese des Phenylguanylharnstoffs zugrunde liegen, sind die folgenden: Bamberger¹⁾ hat festgestellt, daß salzsaures Guanidin, mit Kaliumcyanat vorsichtig erhitzt, in geringer Menge Guanylharnstoff gibt. Es lag also nahe zu versuchen, ob sich nicht Phenylguanidinnitrat mit Kaliumcyanat unter Bildung von Phenylguanylharnstoff umsetzt:



Bei Gegenwart von Wasser ergab der Versuch kohlen-saures Phenylguanidin, während beim trockenen Erhitzen ein bei 280° noch nicht schmelzender Körper erhalten wurde.

a) 5 g Phenylguanidinnitrat und 4 g Kaliumcyanat werden in 50 ccm Wasser gelöst. Beim Kochen entweicht Ammoniak und es scheidet sich eine Verbindung ab, die, wiederholt aus Wasser umkrystallisiert, bei 138° unter Zersetzung schmilzt. Die Verbindung krystallisiert in schön ausgebildeten Prismen, die in verdünnter Salzsäure unter Kohlensäureentwicklung löslich sind. Mit Natronlauge erhält man freies Phenylguanidin. Es ist das Carbonat des Phenylguanidins entstanden. Dieses noch nicht dargestellte Salz erhält man übrigens einfacher durch Umsetzung des Phenylguanidinnitrats mit Soda in kalter, wäßriger Lösung. Die Verbindung ist in kaltem Wasser schwer löslich.

0,1010 g gaben 21,9 ccm N bei 18° und 750 mm.

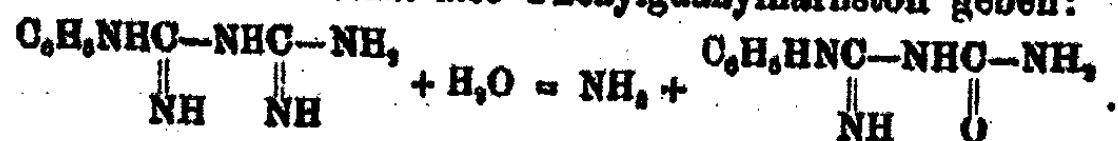
$(\text{C}_7\text{H}_9\text{N}_3)_2\text{H}_2\text{CO}_3$. Gef. N (25,8) — 0,25%.

b) Kaliumcyanat wird mit salpetersaurem Phenylguanidin in Pulverform gut gemischt und bis zum Sintern erhitzt. Das Produkt wird mit Wasser ausgelaugt. Es hinterbleibt ein in Wasser, Alkohol, Essigester, verdünnter Salzsäure und Natronlauge unlöslicher Körper, der bei 290° noch nicht schmilzt. Der wäßrige Auszug enthält in der Hauptsache Kaliumnitrat. Ein dem Phenylguanylharnstoff ähnlicher Körper kann nicht

¹⁾ Ber. 20, 69.

248 v. Walther u. Grieshammer: Diazoaminverbindg.

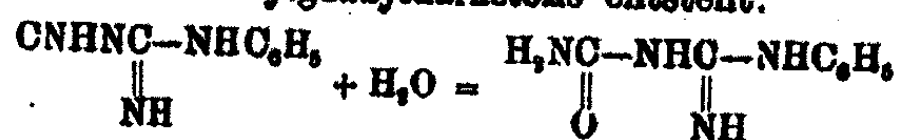
aufgefunden werden. Der dritte Versuch zur Synthese beruht auf der Ersetzbarkeit der Iminogruppen durch Sauerstoff, wie sie sich durch Einwirkung von Wasser oder Barytwasser in der Hitze sowie mit Hilfe von salpetriger Säure erzielen läßt. Das leicht zugängliche Phenylguanylguanidinchlorhydrat müßte unter Ammoniakaustritt also Phenylguanylharnstoff geben:



Die drei verschiedenen Mittel wurden ohne den gewünschten Erfolg angewendet.

Die beschriebenen Versuche zur Synthese hatten zwar den gewünschten Erfolg nicht. Sie führten jedoch zu verschiedenen Körpern, deren Untersuchung noch aussteht.

Der Weg, welcher endlich zur Synthese des Phenylguanylharnstoffs führte, geht über das von Wheeler¹⁾ dargestellte Phenylcyan Guanidin. Die Cyangruppe dieser Verbindung läßt sich durch Erhitzen mit verdünnter Salzsäure leicht verseifen, wobei das auch auf diesem Wege noch nicht dargestellte salzsaure Salz des Phenylguanylharnstoffs entsteht:



Die Darstellung des Phenylcyan Guanidins führt über verschiedene Phasen.²⁾

Um zu dem gesuchten Phenylguanylharnstoff zu gelangen, galt es, die Cyangruppe des Wheelerschen Phenylcyan Guanidins zu verseifen, was auch leicht gelang. Phenylcyan Guanidin wird mit verdünnter Salzsäure eingedampft. Der Rückstand wird wiederholt aus Alkohol umkrystallisiert. Farblose Prismen. Schmp. 174°—175°.

0,0964 g gaben 21,4 ccm N bei 14° und 766 mm.

$\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{O}, \text{HCl}$. Gef. N (28,1) +0,15%.

Die mit Natronlauge gefällte freie Base bildet, aus Wasser umkrystallisiert, sechskantige, farblose Krystalle vom Schmp. 62°—63°.

¹⁾ Wheeler, Chem. Centr. 1903, II, S. 682.

²⁾ Wunderlich, Ber. 19, 448; Hecht, Ber. 23, 1664; Hantzsch, Ann. Chem. 331, 296.

v. Walther u. Grieshammer: Diazoaminoverbindg. 249

0,0858 g gaben 22,7 ccm N bei 13° und 755 mm.

$C_8H_{10}N_4O$. Gef. N (31,5) +0,05%.

Sämtliche Eigenschaften stimmen mit denen des früher beschriebenen Phenylguanylharnstoffs überein. Die Konstitution der Spaltungskörper ist damit festgestellt.

Phenylmethylmercaptobiuret,

$C_8H_9N_2C(SCH_3)NH$,

SCH₃.

Die Verseifung der Cyangruppe der bei der Phenylcyanamidindarstellung als Zwischenprodukt erhaltenen Methylverbindung der Cyanamidophenylthiocarbaminsäure gelingt ebenfalls, wenn auch nicht so leicht wie beim Phenylcyanamidin. Es wird zu dem Zweck wiederholt mit 15 Prozent Salzsäure zur Trockne verdampft und dann mit heißem Wasser ausgelaugt. Ein Teil unveränderte Substanz bleibt ungelöst. Der wäßrige Auszug gibt mit Ammoniak die freie verseifte Verbindung, die, aus Alkohol wiederholt umkrystallisiert, farblose Nadeln bildet und bei 156° schmilzt.

0,0958 g gaben 16,6 ccm N bei 17° und 758 mm.

$C_8H_{11}N_2SO$. Gef. N (20,1) +0,2%.

Einwirkung von Salzsäuregas auf Arylazodicyandiamidverbindungen in Äther.

Nachdem durch die Synthese des Phenylguanylharnstoffs festgestellt worden ist, daß dieser sich leicht aus Phenylcyanamidin bildet, lag die Vermutung nahe, daß auch bei seiner Bildung aus Benzolazodicyandiamid zunächst Phenylcyanamidin entsteht. Diese Zwischenphase wurde nun tatsächlich bei dem Zerfall des Benzolazodicyandiamidchlorhydrats erhalten, welches durch Einwirkung von ätherischer Salzsäure auf Benzolazodicyandiamid entsteht. Außer dem bereits von Wheeler dargestellten Phenylcyanamidin wurden auch die anderen Arylcyanamide aus den entsprechenden Arylazodicyandiamiden erhalten. Nur aus o-Carbonsäure des Benzolazokörpers konnte keine Cyanamidinverbindung erhalten werden, da sich kein Chlorhydrat bildet. Die stereochemische Auffassung dieser Vorgänge wurde bereits in der Einleitung ausführlich dargestellt.

250 v. Walther u. Grieshammer: Diazoaminoverbindg.

15 g Benzolazodicyandiamidpulver werden in 800 ccm Äther suspendiert. Unter Eiskühlung wird 1 Stunde lang Salzsäuregas eingeleitet. Es tritt keine Stickstoffentwicklung ein. Hierauf läßt man die gelbe, an der Luft sich oberflächlich rosa färbende Suspension in einer Schale 2 Stunden lang stehen, wobei der Äther verdunstet. Dann wird mit Wasser aufgeschlämmt und abgesaugt. Der rote Körper geht dabei in Lösung. Beim Auswaschen mit viel Wasser behält die Verbindung ihre saure Reaktion, da fortgesetzt Salzsäure abgespalten wird. Sie zerfällt in wäßriger, alkoholischer oder schwach salzsaurer Suspension bei gewöhnlicher Temperatur langsam, beim Erwärmen rasch unter Stickstoffentwicklung. Bei Zusatz von essigsaurem Natrium oder von Natronlauge zur wäßrigen Suspension tritt auch bei 0° sofort Zersetzung ein. Die Verbindung schmilzt unter Zersetzung bei etwa 100°, wird dann wieder fest und schmilzt nun bei 160°—175° jetzt ohne Gasentwicklung. Wie die Spaltungsreaktion zeigt, handelt es sich bei der Verbindung offenbar um das Chlorhydrat der Synform des Benzolazodicyandiamids. Eine Analyse konnte wegen der Empfindlichkeit nicht durchgeführt werden.

Spaltungsreaktion.

Die salzsaure Verbindung wird in wenig warmes Wasser eingetragen. Es tritt Zersetzung ein unter Bildung von Phenylcyan Guanidin, Stickstoff und Salzsäure:



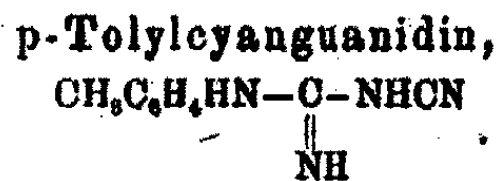
Das Phenylcyan Guanidin wird abgesaugt und aus 1 Liter heißem Wasser umkrystallisiert. Hierauf wird noch wiederholt aus Alkohol umkrystallisiert. Ausbeute 9 g. Die Eigenschaften stimmen mit denen des von Wheeler dargestellten Phenylcyan Guanidins überein.

0,0922 g gaben 27,6 ccm N bei 15° und 754 mm.

$\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_3$ Gef. N (35,0) + 0,2%.

Die Darstellung und Reinigung der im folgenden beschriebenen Körper erfolgt in derselben Weise, wie die Darstellung

v. Walther u. Grieshammer: Diazoaminoverbindg. 251
des Phenylcyanidins über das labile Chlorhydrat des Diazoaminokörpers.



Darstellung aus p-Toluolazodicyandiamid. Farblose, in Gruppen angeordnete rechteckige Blättchen. Schmp. 207° bis 208°. Löslich in Wasser, Alkohol und Alkali. Aus der alkalischen Lösung wird die Verbindung durch Säuren wieder gefällt.

0,1017 g gaben 27,7 ccm N bei 15° und 756 mm.

$\text{C}_9\text{H}_{10}\text{N}_4$. Gef. N (82,18) -0,07%.

Das labile, salzsaure Salz des o-Toluolazodicyandiamids gibt bei der Zerlegung mit Wasser Schmierer.

m-Tolylcyanidin.

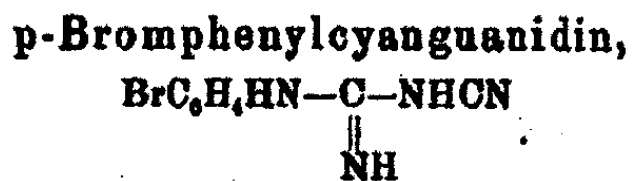
Darstellung aus m-Toluolazodicyandiamid. Farblose, rechteckige Blättchen vom Schmp. 193°—194°. Schwer löslich in Benzol, löslich in Wasser, Alkohol und Alkali.

p-Chlorphenylcyanidin.

Farblose, rechteckige Blättchen vom Schmp. 197°—198°. Löslich in Wasser, Alkohol und Alkali.

0,1105 g gaben 27,7 ccm N bei 16° und 748 mm.

$\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_4\text{Cl}$. Gef. N (28,8) +0,15%.



Die labile, salzsaure Verbindung des p-Brombenzolazodicyandiamids entsteht nur in sehr geringer Menge. Der größte Teil der Substanz bleibt unverändert. Es wird mit wenig heißem Wasser zersetzt, kalt abgesaugt und mit wenig heißem Alkohol ausgelaugt. Der Eindampfrückstand des Alkoholauszuges wird aus wenig Alkohol umkristallisiert. Farblose, rechteckige Blättchen vom Schmp. 196°—197°. Löslich in Wasser, Alkohol und Alkali.

v. Walther u. Grieshammer: Diazoaminverbindg. 253

stanz in gelben Nadeln aus. Die Ausbeute an Rohprodukt ist gut. Bei der Reinigung treten erhebliche Verluste ein. Die Verbindung ist in Pyridin löslich, dagegen sehr schwer löslich in Wasser, Alkohol, Methylalkohol, Äther, Essigester, Benzol, Ligroin, Toluol, Aceton und Chloroform. Zersetzungspunkt 176° – 177° .

0,0867 g gaben 0,1476 g CO_2 und 0,0889 g H_2O .

0,0948 g gaben 82,1 ccm N bei 14° und 759 mm.

$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_6\text{O}$. Gef. C (46,6) –0,17; H (4,85) +0,15; N (40,76) –0,8%.

Die Verbindung ist in Säureüberschuß löslich. Tropft man die saure Lösung in einen Überschuß von Natronlauge, so erhält man eine alkalische Lösung. Aus der sauren Lösung erhält man mit Natronlauge eine unvollständige, weniger reine Fällung als mit Natriumacetat. Die Löslichkeit in Alkali ist also geringer als in Säure. Beim Erhitzen der sauren Lösung tritt Zersetzung unter Stickstoffentwicklung ein. Die Verbindung hat schwach basischen und noch schwächeren sauren Charakter. Ein Platin- oder Quecksilberdoppelsalz wird nicht erhalten. Trägt man die aus Pyridin–Alkohol umkrystallisierte Verbindung in verdünnte warme Salzsäure ein, so löst sich die Substanz, und gleich darauf krystallisiert das salzsaure Salz aus. Gelbe Prismen. Zersetzungspunkt etwa 92° . Das Salz ist in Wasser nur teilweise löslich, da Spaltung in Salzsäure und freie Verbindung eintritt. Aus der salzsauren Lösung fällt ein Pikrat aus. Nadeln. Von 70° an langsame Zersetzung. Beim Umkrystallisieren aus Alkohol tritt teilweise Zersetzung ein.

Analyse des nicht umkrystallisierten Pikrats.

0,0841 g gaben 28,8 ccm N bei 14° und 758 mm.

$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_6\text{O}(\text{C}_2\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_7)$. Gef. N (28,96) +0,18%.

Spaltung mit Salzsäure.

Die Dicyandiamidinverbindung müßte bei der Spaltung mit alkoholischer Salzsäure, ebenso wie der Dicyandiamidkörper, Phenylguanylharnstoff geben, wenn die Spaltung in derselben Weise verlaufen würde. Wie der Versuch zeigte, ist dies nicht der Fall. Es werden vielmehr salzsaures Dicyandiamidin und reichliche Mengen Schmierer gebildet.

Benzolazocyanamid oder 1-Phenyl-2-cyantriazin,

$$\text{C}_6\text{H}_5-\text{N}=\text{N}-\text{NH}-\text{CN}.$$

Das dem Dicyandiamid nahestehende Cyanamid läßt sich mit Benzoldiazotat in alkalischer Lösung kuppeln. Durch Zusatz von Säure wird Benzolazocyanamid ausgefällt:



Die Reaktion verläuft also in derselben Weise wie die Bildung des Benzolazodicyandiamids. Nach Wolf und Lindenhayn¹⁾ erhält man die gleiche Verbindung durch Umsetzung von Benzolazoimid mit Cyankalium in alkalischer Lösung:



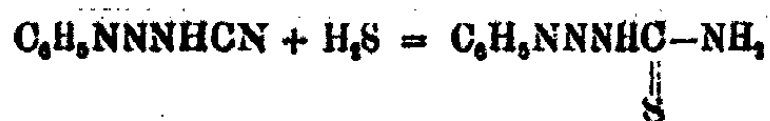
Die neue Darstellungsmethode wird in folgender Weise durchgeführt: 25 g Natriumcyanamid werden in Wasser gelöst und mit Salzsäure unter Eiszusatz neutralisiert. 31 g Anilin werden mit 80 ccm konzentrierter Salzsäure und 24 g Nitrit diazotiert. Beide Lösungen gibt man zusammen und macht alkalisch. Ohne Rücksicht auf eine entstandene geringe Fällung wird angesäuert. Die Verbindung fällt aus und wird abgesaugt. Die Kuppelung durch Zusatz von Alkali kann etwa fünfmal wiederholt werden.

Die in schlechter Ausbeute erhaltene Verbindung wird abgepreßt und sofort in alkoholischer Kalilauge gelöst, da sie sich im freien Zustand langsam zersetzt. Aus der Lösung wird mit Äther das beständige Kalisalz gefällt, das aus Alkohol umkrystallisiert wird. Die analysierte freie Verbindung wurde aus der wäßrigen Lösung des Kalisalzes mit Eisessig gefällt. Zersetzungspunkt 70° (statt 72°).

0,0548 g gaben 17,7 ccm N bei 16° und 750 mm.

$\text{C}_7\text{H}_6\text{N}_4$. Gef. N (33,4) + 0,05%.

Die Eigenschaften stimmen mit den von Wolf und Lindenhayn angegebenen überein, was noch durch die Darstellung des Benzolazosulfharnstoffs:



¹⁾ Ber. 37, 2374.

belegt wurde. Der Zersetzungspunkt dieser wiederholt umkrystallisierten Verbindung wurde allerdings nicht bei 110° bis 111° gefunden, sondern bei langsamem Erhitzen bei 104°.

Die von Wolf und Lindenhayn durchgeführte Spaltung des Benzolazocyanamids ergab Diazobenzol und Harnstoff. Die Iminogruppe steht neben der Cyangruppe.

Das obige Arbeitsgebiet wird gelegentlich weiter bearbeitet werden.

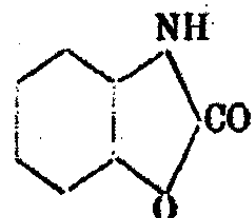
CXIV. Über Abkömmlinge des o-Aminophenols und α -Amino- β -naphthols;

von

E. von Meyer.

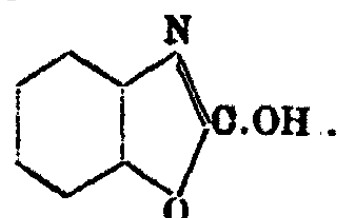
Die im folgenden niedergelegten Beobachtungen sind zwei Dissertationen entnommen, deren eine von Hugo Sahland¹⁾ sich mit den Carbonylderivaten der in der Überschrift genannten Aminoverbindungen beschäftigt, während die zweite von Paul Rassfeld²⁾ von den isomeren Carbonsäureestern des o-Aminophenols („Orthoform alt und neu“) ausgeht und sich mit deren Abkömmlingen befaßt. In beiden Dissertationen ist auf die frühere Literatur eingehend Rücksicht genommen.

Die Hauptreaktionen, die mit o-Aminophenol, sowie -naphthol und mit den „Orthoformen“ ausgeführt sind, betreffen die Bildung von heterocyclischen Verbindungen, Abkömmlingen des Benzoxazols bzw. des Benzoxazolons. Die mittels Carbonylchlorid gewonnenen Verbindungen können tautomer reagieren, z. B. das sog. Carbonyl-o-aminophenol nach folgenden zwei Formeln:



Benzoxazolone

und



Oxybenzoxazolone

¹⁾ Dissertation (Dresden 1906): Zur Kenntnis des Carbonylamino-phenols und Carbonylamino-naphthols, sowie einiger Abkömmlinge. — Der hoffnungsvolle, in der Technik trefflich bewährte Verfasser ist am 15. Februar d. J. auf dem Felde der Ehre gefallen.

²⁾ Dissertation (Dresden 1912): Über die Einwirkung von Säuren und deren Derivaten auf Orthoform.

Entsprechend kann man die Konstitution des Carbonylaminonaphtols betrachten. Die mit Säuren (deren Anhydriden oder Chloriden) aus den Orthoformen (α - und β -) erhaltenen heterocyclischen Verbindungen sind eindeutige Abkömmlinge des Benzoxazols.

1. Carbonyl-o-aminophenol und Abkömmlinge.

[Bearbeitet von H. Sahlend.¹⁾]

Das Carbonyl-o-aminophenol, $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{matrix} \text{NH} \\ \diagup \\ \text{CO} \\ \diagdown \\ \text{O} \end{matrix}$, ist von

R. Schmitt und Hentschel²⁾ zuerst gewonnen worden, und zwar durch Schütteln einer benzolischen Lösung von o-Aminophenol mit einer Chloroformlösung von Carbonylchlorid. Da das Produkt hierbei stark gefärbt, auch in wenig befriedigender Ausbeute (etwa 50%) erhalten wird, hat Verf. durch geringe Abänderung des Verfahrens ein besseres Ergebnis (82% Ausbeute) erzielt. Aminophenol wird in Pyridin gelöst und dann mit Phosgen behandelt; die Lösung erwärmt sich stark. Beim Abkühlen scheidet sich das Produkt in rötlichweißen Nadeln (Schmp. 137°) an den Wänden des Gefäßes aus.

Bei einem Versuche, der mit Unterbrechungen und ohne Erwärmen ausgeführt war, erhielt man eine bei 95° schmelzende Verbindung, die nach längerem Stehen oder durch Überschmelzen in Carbonylaminophenol überging, und zwar unter Wasserverlust; offenbar war das Pyridin, vielleicht auch das Aminophenol, wasserhaltig. Am nächsten liegt die Annahme,

daß die o-Aminophenolcarbonsäure, $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{matrix} \text{NHCooH} \\ \diagup \\ \text{OH} \end{matrix}$, gebildet

ist; in der Tat ging beim Erwärmen der Verbindung auf 100° die entsprechende Menge Wasser (1 Mol.) fort, und Carbonylaminophenol, das sodann analysiert wurde, blieb zurück:

0,817 g verloren 0,0968 g = 11,45%; berechnet 11,75%.

Das bekannte Silbersalz des Carbonylaminophenols verliert beim Erhitzen auf 110° nichts an Gewicht, das der neuen, bei 95° schmelzenden Verbindung dagegen 1 Mol. Wasser:

¹⁾ Dissertation S. 4—13.

²⁾ Dies. Journ. [2] 37, 28 (1888).

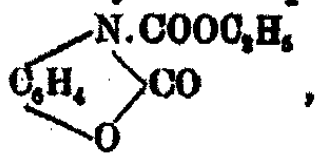
0,2798 g gaben 0,0201 g Wasser ab = 7,15%; berechnet 7,0%.
 0,2597 g getrocknetes Ag-Salz gaben 0,1158 g Ag = 44,4%, berechnet auf $C_6H_5O_2NAg$: 44,6%.

Abkömmlinge des Carbonylaminophenols.

Das Benzoylderivat, $C_6H_4 \begin{array}{l} \diagup N.COC_6H_5 \\ \diagdown CO \\ \diagup O \end{array}$, durch Wechselwirkung von Benzoylchlorid und Carbonylaminophenol in Pyridinlösung entstehend, bildet Krystalle von 165° Schmp. (Ausbeute mäßig).

0,0965 g gaben 0,2467 g CO_2 und 0,0945 g H_2O .
 0,1254 g gaben 6,4 ccm N bei 11° und 759 mm.
 $C_{14}H_{10}O_2N$. Gef. C (70,29) -0,2; H (8,76) +0,22; N (6,85) +0,22%.

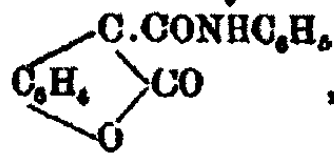
Carboxäthyl-Carbonylaminophenol,



wird durch allmähliches Eintragen von Chlorkohlensäureester in die abgekühlte Lösung von Carbonylaminophenol in Natronlauge unter gutem Schütteln in silberweißen Blättchen von 78° Schmp. gewonnen (zum Umkrystallisieren diente Weingeist).

0,1611 g gaben 0,3436 g CO_2 und 0,0685 g H_2O .
 0,1165 g gaben 6,9 ccm N bei 15° und 754 mm.
 $C_{10}H_8O_2N$. Gef. C (58,0) +0,15; H (4,85) +0,8; N (6,79) +0,22%.

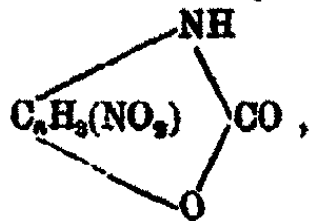
Phenylcarbamino-Carbonylaminophenol,



entsteht leicht durch gelindes Erhitzen äquimolekularer Mengen von Carbanil und Carbonylaminophenol in trockenem Benzol; die Verbindung scheidet sich in kurzen weißen Nadeln von 125° Schmp. aus.

0,1057 g gaben 0,249 g CO_2 und 0,0409 g H_2O .
 0,1227 g gaben 12,8 ccm N bei 11° und 748 mm.
 $C_{14}H_{10}O_2N_2$. Gef. C (66,15) -0,05; H (8,95) +0,45; N (11,02) +0,25%.

Ein Nitroderivat des Carbonylaminophenols,



258 v. Meyer: Über Abkömmlinge des o-Aminophenols etc.

bildet sich durch Einwirkung von Salpetersäure, auch von salpetriger Säure auf letzteres (in Eisessiglösung); aus Weingeist umkrystallisiert bildet die Verbindung gelbe Nadelchen von 242° Schmp.

0,102 g gaben 0,1741 g CO₂ und 0,0246 g H₂O.

0,1067 g gaben 14,8 ccm N bei 14° und 756 mm.

C₇H₅N₃O₄. Gef. C (46,7) -0,14; H (2,22) +0,45; N (15,55) +0,1%.

2. Carbonyl- α -amino- β -naphthol und Abkömmlinge.

[Bearbeitet von H. Sahland.¹⁾]

Das Ausgangsprodukt läßt sich ebenso wie das Carbonylaminophenol gewinnen, also durch Behandeln einer Pyridinlösung von α -Amino- β -naphthol mit Phosgen gas. Ersteres, aus dem Azofarbstoff des β -Naphthols, dem „Echtrot“ mittels Zinn und Salzsäure zu erhalten, ist durch Fällen der Lösung seines salzsauren Salzes mit Soda und verdünnter Natronlauge recht unbeständig (Niederschlag schnell auf Ton zu trocknen). Das aus obiger Pyridinlösung ausgeschiedene Produkt wird in alkoholischer Lösung mit Tierkohle entfärbt, mit Wasser heiß ausgefällt: kleine, derbe Prismen von 206° Schmp.

Das Carbonylaminonaphthol, $C_{10}H_7O_2$  CO, wird von den ge-

wöhnlichen organischen Lösungsmitteln ziemlich leicht aufgenommen, ist in Alkalien schwer, in Säuren nicht löslich. Durch starkes Erhitzen mit konz. Salzsäure (bei 150°) wird es in Kohlensäure und Aminonaphthol gespalten.

0,167 g gaben 0,4846 g CO₂ und 0,0604 g H₂O.

0,2218 g gaben 15,3 ccm N bei 14° und 748 mm.

C₁₁H₇O₂N. Gef. (71,35) -0,85; H (3,8) +0,2; N (7,56) +0,24%.

Methylcarbonylaminonaphthol, $C_{10}H_7O_2$  CO, durch Er-

hitzen der alkoholischen Lösung von äquivalenten Mengen Carbonylaminonaphthol und Ätzkali mit einem Überschuß von Jodmethyl gewonnen, scheidet sich schon während des Erwärmens am Rückflußkühler ab; aus Alkohol krystallisiert es

¹⁾ Dissertation S. 14 ff.

v. Meyer: Über Abkömmlinge des o-Aminophenols etc. 259

in rötlichweißen Nadeln von 184° Schmp. (in Chloroform und Benzol schwer löslich).

0,1412 g gaben 0,3641 g CO₂ und 0,0601 g H₂O.

C₁₃H₉O₂N. Gef. C (70,85) -0,08; H (4,52) +0,18%.

Die Äthylverbindung, $\text{C}_{10}\text{H}_6 \begin{array}{l} \diagup \text{N.C}_2\text{H}_5 \\ \diagdown \text{CO} \\ \text{O} \end{array}$, genau wie die vorige,

nur mit Jodäthyl hergestellt, jedoch nicht so gut abzuscheiden, bildet feine, bei 141° schmelzende Nadeln. Wie bei allen Abkömmlingen der Carbonylverbindungen, in denen das Wasserstoffatom der Iminogruppe ersetzt ist, so ist auch bei den letzteren und auch bei einigen folgenden die Löslichkeit in Alkalien verschwunden.

Acetylcarbonylaminonaphtol, $\text{C}_{10}\text{H}_6 \begin{array}{l} \diagup \text{N.COCH}_3 \\ \diagdown \text{CO} \\ \text{O} \end{array}$, wird

durch Einwirkung siedenden Essigsäureanhydrids (dem wenig Natriumacetat zugesetzt wird) leicht in nahezu berechneter Menge erhalten, krystallisiert in schönen, schwach rötlich gefärbten Nadeln von 121° Schmp.

0,1209 g gaben 0,304 g CO₂ und 0,0478 g H₂O.

0,2018 g gaben 11,1 com N bei 14° und 756 mm.

C₁₃H₉O₂N. Gef. C (68,7) -0,2; H (4,0) +0,84; N (6,15) -0,14%.

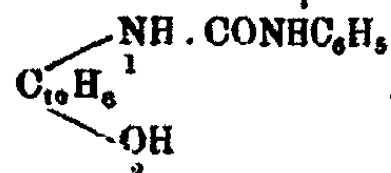
Das Benzoylderivat, $\text{C}_{10}\text{H}_6 \begin{array}{l} \diagup \text{N.COC}_6\text{H}_5 \\ \diagdown \text{CO} \\ \text{O} \end{array}$, erhält man durch

allmähliches Eintragen von Carbonylaminonaphtol und Benzoylchlorid in Pyridin; das mit Wasser gefällte, aus Alkohol umkrystallisierte Produkt bildet weiße, bei 256° schmelzende Nadeln.

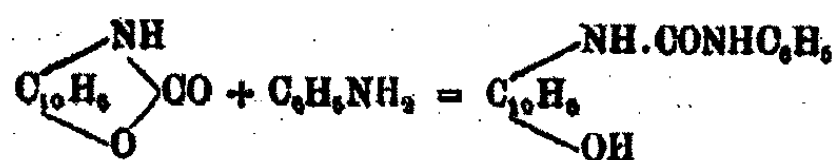
0,1628 g gaben 0,4451 g CO₂ und 0,0608 g H₂O.

C₁₆H₁₁O₂N. Gef. C (74,75) +0,02; H (3,8) +0,8%.

Phenylcarbamino- α -amino- β -naphtol,



ist das Produkt der Einwirkung von Anilin auf das Carbonylaminonaphtol bei 250°. Es findet dabei eine Aufspaltung des „Oxazol“ringes statt:



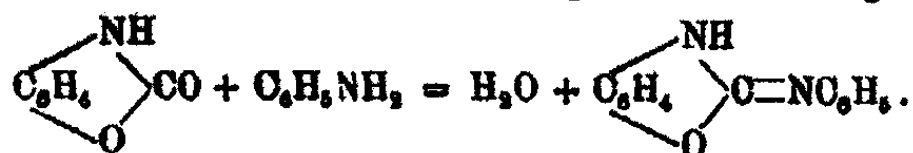
Die neue Verbindung krystallisiert aus Alkohol in Nadeln von 229° Schmp. Sie ist in Alkalien leicht löslich, was auf das Vorhandensein von Hydroxyl hinweist.

0,1485 g gaben 0,391 g CO₂ und 0,0705 g H₂O.

0,188 g gaben 12,1 ccm N bei 18° und 754 mm.

C₁₇H₁₄N₂O₂. Gef. C (78,4) -0,01; H (5,05) +0,25; N (10,1) +0,17%.

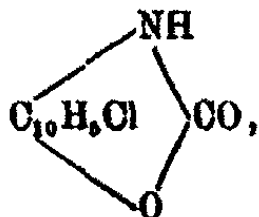
Das Carbonylaminophenol verhält sich gegen Anilin bemerkenswerterweise anders, als das Carbonylaminonaphtol, denn es bildet sich aus jenem unter Austritt von Wasser ein in Alkalien unlösliches Produkt, dessen Zusammensetzung nach der Analyse der Formel C₁₃H₁₀N₂O entsprach, wahrscheinlich das Anil, dessen Entstehung aus folgender Gleichung erhellt:



Chlor- und Bromderivate des Carbonylaminonaphtols.

Je nach den Versuchsbedingungen entstehen durch die Einwirkung von Chlor auf Carbonylaminonaphtol verschiedene Verbindungen. In der Kälte bildet sich das Monochlorderivat, aber bei Anwendung von Eisessig ein anderes (α -), als wenn Chloroform als Lösungsmittel verwendet wird (β -).

α -Chlorcarbonylaminonaphtol,



scheidet sich aus der kalten Eisessiglösung als bläulichweiße Masse ab, die, aus Alkohol umkrystallisiert, bei 310° noch nicht schmilzt und nach der Analyse obige Zusammensetzung hat.

0,1809 g gaben 0,29 g CO₂ und 0,0381 g H₂O.

0,1818 g gaben 0,1215 g AgCl.

C₁₁H₆ClO₂N. Gef. C (60,15) +0,27; H (2,75) +0,48; Cl (16,2) +0,9%.

Das β -Chlorderivat, von gleicher Zusammensetzung, wird aus Chloroformlösung der Carbonylverbindung in gelblichen Krystallen abgeschieden, hat ganz verschiedenes Aussehen und ebenfalls sehr hohen Schmelzpunkt.

0,1054 g gaben 0,2816 g CO_2 und 0,026 g H_2O .

0,1994 g gaben 0,1826 g AgCl .

$\text{C}_{11}\text{H}_8\text{ClO}_2\text{N}$. Gef. C (80,15) $-0,19$; H (2,75) $+0,09$;
Cl (16,2) $+0,25\%$.

Durch längere Einwirkung von Chlor auf die heiße Lösung des Carbonylaminonaphthols in Eisessig entsteht unter starker Färbung dieser (violett, dann rot) ein ziegelrotes Produkt, das sich als das bekannte

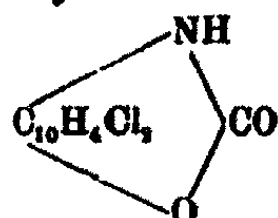
Dichlor- β -naphtochinon, $\text{C}_{10}\text{H}_4\text{O}_2\text{Cl}_2$, erwies; es war also sowohl das Carbonyl, wie das Imid aus der ursprünglichen Verbindung entfernt worden.

0,1078 g gaben 0,2077 g CO_2 und 0,0178 g H_2O .

0,1598 g gaben 0,204 g AgCl .

$\text{C}_{10}\text{H}_4\text{O}_2\text{Cl}_2$. Gef. C (52,42) $+0,12$; H (1,76) $+0,02$;
Cl (81,8) $+0,8\%$.

Ein Dichlorcarbonylaminonaphthol,



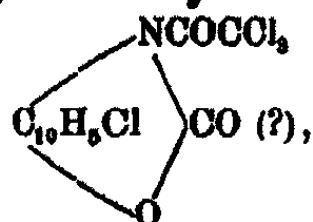
entsteht durch starkes Erhitzen von Fünffachchlorphosphor mit Carbonylaminonaphthol, indem derselbe chlorierend wirkt (unter Bildung von Phosphortrichlorid). Das rötlichweiße, sehr hoch schmelzende Produkt ergab bei der Analyse folgende Werte:

0,1106 g gaben 0,2101 g CO_2 und 0,0215 g H_2O .

0,1527 g gaben 0,1708 g AgCl .

$\text{C}_{11}\text{H}_5\text{Cl}_2\text{O}_2\text{N}$. Gef. C (51,98) $-0,18$; H (2,0) $+0,16$;
Cl (27,95) $-0,28\%$.

Tetrachloracetylcabonylaminonaphthol,



durch Behandeln einer heißen Eisessiglösung des Carbonylaminonaphthols mit Chlor entstehend, fällt durch Zusatz von

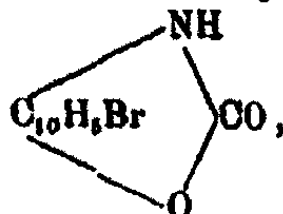
262 v. Meyer: Über Abkömmlinge des o-Aminophenols etc.

Wasser als gelbliches, krystallinisches Produkt von 75° Schmp. Schon sein niedriger Schmelzpunkt, auch seine Schwerlöslichkeit in allen organischen Lösungsmitteln deuten darauf hin, daß die Substitution durch Chlor nicht nur im Kerne erfolgt ist. In der Tat wird schon durch Erhitzen dieser Verbindung mit verdünnter Natronlauge nahezu $\frac{3}{4}$ des darin enthaltenen Chlors herausgenommen, welches Verhalten die obige Formel wohl möglich erscheinen läßt. Die Analysen entsprechen derselben ziemlich genau.

0,1895 g gaben 0,2174 g CO₂ und 0,0384 g H₂O.
0,2041 g gaben 7,8 ccm N bei 12° und 755 mm.
0,1421 g gaben 0,2205 g AgCl.

C₁₁H₆Cl₂O₂N. Gef. C (42,79) -0,28; H (1,4) +0,58;
N (8,95) +0,32; Cl (88,9) -0,2%.

Monobromcarbonylaminonaphtol,

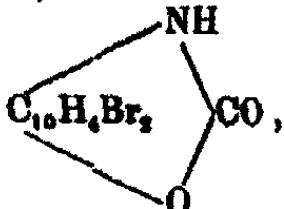


entsteht durch Wechselwirkung gleicher Moleküle Brom und Carbonylaminonaphtol in Eisessig bei gewöhnlicher Temperatur. Die durch Zusatz von Wasser ausgeschiedene bräunliche Verbindung bildet, aus heißem Alkohol krystallisiert, kleine gelbliche Nadeln, die bei 250° sich zu zersetzen beginnen; sie ist in Benzol sowie Chloroform fast unlöslich.

0,125 g gaben 0,2212 g CO₂ und 0,025 g H₂O.
0,1628 g gaben 0,1152 g AgBr.

C₁₁H₅BrO₂N. Gef. C (50,0) +0,06; H (2,25) -0,08;
Br (80,8) -0,19%.

Ein Dibromprodukt,



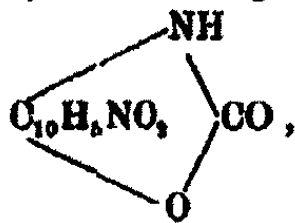
bildet sich durch Erhitzen von Carbonylaminonaphtol mit überschüssigem Brom in Eisessig; die ausgeschiedene bräunliche Masse liefert, aus Alkohol krystallisiert, gelbliche, über 300° schmelzende Nadeln von obiger Zusammensetzung.

v. Meyer: Über Abkömmlinge des o-Aminophenols etc. 263

0,151 g gaben 0,2118 g CO₂ und 0,0314 g H₂O.
0,1915 g gaben 0,2098 g AgBr.

C₁₁H₅Br₂O₂N. Gef. C (98,45) -0,8; H (1,5) +0,6;
Br (46,61) -0,02%.

Mononitrocarbonylaminonaphtol,



entsteht leicht durch Einwirkung von starker Salpetersäure auf in Eisessig gelöstes Carbonylaminonaphtol, auch durch langes Einleiten von salpetriger Säure in die heiße Lösung. Der gebildete gelbliche Niederschlag krystallisiert aus Alkohol in kleinen Nadeln, die bei 270° sich zu zersetzen beginnen, aber erst über 300° schmelzen.

0,1015 g gaben 0,2128 g CO₂ und 0,0283 g H₂O.
0,1031 g gaben 11,2 ccm N bei 14° und 748 mm.

C₁₁H₅O₄N₂. Gef. C (57,85) -0,2; H (2,65) +0,4; N (12,2) +0,3%.

Läßt man Natriumnitrit auf eine gekühlte Lösung von Carbonylaminonaphtol langsam einwirken und fällt dann mit Wasser aus, so erhält man eine gelblichbraune Masse, die, umkrystallisiert, bei 170° sich zu zersetzen beginnt, dann bei 194° schmilzt. Nach ihrem Verhalten (mit Phenol und Schwefelsäure violette Färbung, durch Reduktion mit Zinkstaub und alkoholischem Ammoniak Bildung von Carbonylaminonaphtol) und den Analysen kann man die Verbindung als ein Nitroso-

derivat von der Zusammensetzung: betrachten.

0,1021 g gaben 0,2291 g CO₂ und 0,0295 g H₂O.
0,1341 g gaben 14,8 ccm N bei 18° und 750 mm.

C₁₁H₅O₃N. Gef. C (61,6) -0,4; H (2,8) +0,4; N (13,08) -0,2%.

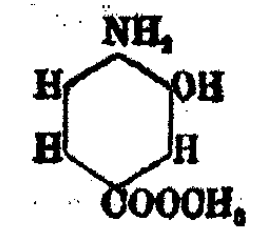
3. Über das Verhalten von Säuren (bzw. Säurechloriden) zu den isomeren o-Aminophenolcarbonsäureestern.

[Bearbeitet von P. Rassfeld.]

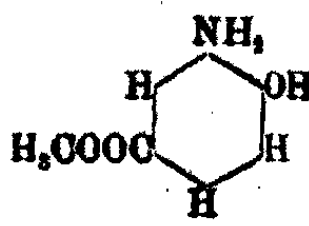
Die beiden zur Untersuchung herangezogenen Carbonsäuremethylester sind die unter dem Namen Orthoform alt (α -)

264 v. Meyer: Über Abkömmlinge des o-Aminophenols etc.

und Orthoform neu (β -) bekannten Verbindungen; ihre Konstitution erhellt aus folgenden Formeln:



α -Orthoform
1-Amino-2-oxy-4-carbonsäureester

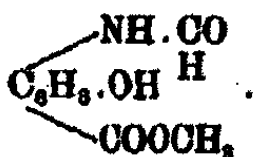


β -Orthoform
1-Amino-2-oxy-5-carbonsäureester

Die durch Säuren aus diesen beiden in erster Linie gebildeten Salze, dann daraus durch Abspaltung von Wasser hervorgehende Verbindungen sind vorwiegend Gegenstand der folgenden Aufzeichnungen. Es zeigt sich dabei, daß das β -Orthoform stärkere basische Eigenschaften besitzt, als die α -Verbindung.

Ameisensäure und α -Orthoform.

Durch Vermischen beider tritt Lösung unter Bildung des höchst unbeständigen Salzes ohne merkliche Erwärmung ein; beim Stehen der dicklichen Flüssigkeit im Vakuum (über Schwefelsäure) scheiden sich Krystalle der Formylverbindung aus, die sich schnell durch Erhitzen der beiden Komponenten bildet. Die feste Masse, mit wenig kaltem Alkohol behandelt, dann aus heißem umkrystallisiert, gibt weiße, vierseitige Blättchen von 225° Schmp.: das Formyl- α -orthoform:



0,1517 g gaben 0,3086 g CO₂ und 0,0655 g H₂O.

0,0988 g gaben 5,65 ccm N bei 15° und 759 mm.

C₉H₉O₄N. Gef. C (55,88) -0,02; H (4,65) +0,19; N (7,15) -0,1%.

Diese Formylverbindung verliert durch Erhitzen auf etwa 240° 1 Mol. Wasser; das dabei gebildete Benzoxazol-4-carbonsäuremethyl,



läßt sich sodann im Vakuum überdestillieren bei etwa 260°

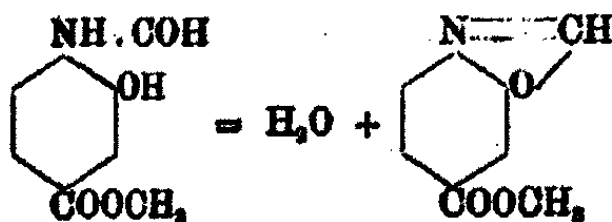
v. Meyer: Über Abkömmlinge des o-Aminophenols etc. 265

bis 270°. Durch Auskochen des festen Produktes mit Benzol erhält man aus letzterem obige Verbindung in gelben Nadelchen von 99° Schmp. Die gleiche Verbindung entsteht durch Erhitzen des Formylderivates mit Chlorzink auf etwa 140°.

0,1211 g gaben 0,271 g CO₂ und 0,0489 g H₂O.

C₉H₉O₃N. Gef. C (60,96) +0,07; H (3,98) +0,04%.

Die Entstehung des Benzoxazolderivates erfolgt nach der Gleichung:



Ameisensäure und β-Orthoform

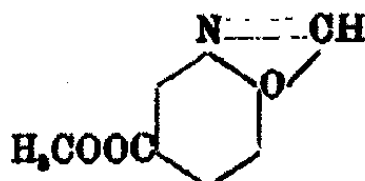
vereinigen sich unter starker Wärmeentwicklung zu einem festen Salz, das nach dem Auswaschen mit Äther im Vakuum über Natronlauge sich trocknen ließ: Breite Nadeln von 110° bis 112° Schmp. Durch warmes Wasser spaltet es sich vollständig, und man erhält β-Orthoform (Schmp. 142°). Läßt man das Salz¹⁾ im Vakuum über Schwefelsäure stehen, so bildet sich allmählich infolge Austritts von 1 Mol. Wasser das Formyl-β-Orthoform, C₆H₃.¹NH(COH).²OH.⁵COOCH₃, das sich leicht durch Erhitzen von β-Orthoform mit Ameisensäure (auch verdünnter) darstellen läßt: aus heißem Alkohol weiße, seidglänzende Nadeln von 222° Schmp.

0,1094 g gaben 0,2225 g CO₂ und 0,0465 g H₂O.

0,1878 g gaben 9,2 ccm N bei 14° und 748 mm.

C₉H₉O₄N. Gef. C (55,88) +0,09; H (4,65) +0,1; N (7,15) +0,35%.

Benzoxazol-5-Carbonsäuremethyl,



entsteht auf ganz gleiche Weise, wie die oben beschriebene isomere Verbindung, durch Destillation im Vakuum; es bildet,

¹⁾ Analyse des Salzes:

0,1028 g gaben 0,1895 g CO₂ und 0,062 g H₂O.

C₉H₁₁O₄N. Gef. C (50,47) +0,05; H (5,2) +0,3%.

266 v. Meyer: Über Abkömmlinge des o-Aminophenols etc.

aus heißem Benzol krystallisiert, kleine bei 107° schmelzende Nadeln. Beim längeren Behandeln mit heißem Weingeist geht es unter Aufnahme von Wasser in obige Formylverbindung über.

0,1078 g gaben 0,2411 g CO₂ und 0,0428 g H₂O.
0,1047 g gaben 9,2 ccm N bei 22° und 749 mm.

C₉H₇O₂N. Gef. C (80,96) +0,01; H (8,98) +0,4; N (7,91) +0,04%.

Essigsäure (Acetylchlorid) und α- sowie β-Orthoform.

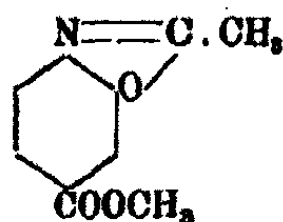
Entsprechend der Ameisensäure bildet die Essigsäure nur mit β-Orthoform ein Salz, das in bei 127° schmelzenden Nadeln aus der Eisessiglösung krystallisiert, aber schon durch starken Weingeist (90prozent.) leicht hydrolysiert wird, so daß daraus β-Orthoform krystallisiert. Die Zusammensetzung des Salzes wurde festgestellt.

Acetyl-α-Orthoform, C₉H₇(NH¹.COOCH₃).OH².COOCH₃⁴, entsteht leicht durch allmähliche Einwirkung von Acetylchlorid auf in Benzol gelöstes α-Orthoform; aus Methylalkohol krystallisiert es in weißen Nadeln von 188° Schmp., ist in Benzol schwer, in Alkohol leicht löslich.

0,1181 g gaben 0,2871 g CO₂ und 0,0681 g H₂O.
0,1047 g gaben 6,15 ccm N bei 14° und 761 mm.

C₁₀H₁₁O₄N. Gef. C (57,89) -0,19; H (5,8) +0,6; N (6,69) -0,02%.

Methylbenzoxazol-4-carbonsäuremethyl,



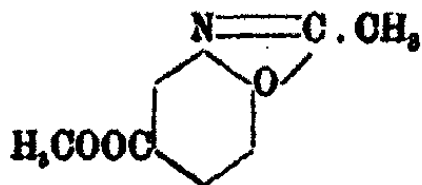
aus obiger Acetylverbindung durch Erhitzen mit Chlorzink auf 160° entstehend, wird durch Lösen der Schmelze in heißem Aceton und Vermischen mit Wasser bis zur beginnenden Trübung allmählich in feinen, bei 103°—104° schmelzenden Nadeln erhalten.

0,0879 g gaben 0,2017 g CO₂ (H-Bestimmung ging verloren).
0,1208 g gaben 7,55 ccm N bei 21° und 759 mm.

C₁₀H₉O₂N. Gef. C (82,8) -0,2; N (7,8) -0,12%.

Acetyl- β -Orthoform, $C_6H_5(NHCOCH_3).OH.COOCCH_3$,
 ist schon von Einhorn dargestellt worden; es wurde zweck-
 mäßig aus β -Orthoform und Acetylchlorid in Pyridinlösung
 gewonnen und besaß die gleichen Eigenschaften (Schmp. 198° ,
 der durch mehrmaliges Umkrystallisieren sich auf 204° erhöhte).
 Das um 1 Mol. Wasser ärmere

Methylbenzoxazol-5-carbonsäuremethyl,



bildet sich durch langes Erhitzen von β -Orthoform mit der
 3fachen Menge Essigsäureanhydrid bei 140° — 150° , so daß
 letzteres verdampft. Die glasige Masse erstarrt mit kaltem
 Alkohol nach und nach zu einem Krystallbrei, der aus Wein-
 geist lange, seideglänzende Nadeln von 66° Schmp. bildet.

0,1056 g gaben 0,2484 g CO_2 und 0,046 g H_2O .

0,1865 g gaben 8,9 ccm N bei 22° und 761 mm.

$C_{10}H_9O_3N$. Gef. C (82,8) +0,06; H (4,74) +0,18; N (7,38) +0,04%.

Durch längeres Kochen dieser Verbindung mit Wasser
 geht sie in das Acetyl- β -orthoform, aus dem sie entsteht, über.

Alle Acidyl-derivate der Orthoforme geben mit Eisenchlorid
 tiefe Färbungen, die, wie leicht verständlich ist, bei den Benz-
 oxazol-derivaten fehlen.

Oxalsäure bzw. Oxalester und Orthoform.

Beide Orthoforme bilden mit wäßriger Oxalsäure ziemlich
 beständige Salze, die auf 1 Mol. der Säure 2 Mol. Base ent-
 halten. Durch anhaltendes Kochen ihrer wäßrigen Lösungen
 scheinen die Salze unter Austritt von Wasser in dieselben
 Oxalylverbindungen überzugehen, die mittels Oxalester aus
 beiden Orthoformen darstellbar sind. Bemerkenswert ist die
 Bildung einer Verbindung von 2 Mol. α -Orthoform und 1 Mol.
 Oxalester unter schwacher Erwärmung beim Vermischen dieser
 beiden Stoffe; sie scheidet sich nach gelindem Erhitzen der
 Lösung beim Abkühlen in kleinen Nadeln ab, schmilzt bei
 112° . Erhitzt man sie bei 100° — 110° (im Wasserstoffstrom),
 so verliert sie den angelagerten Oxalester vollständig.

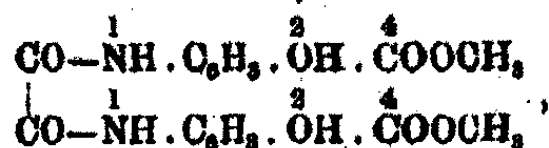
268 v. Meyer: Über Abkömmlinge des o-Aminophenols etc.

0,5719 g verloren dabei 0,176 g = 30,86% (berechnet 31,1%).

0,2264 g der Verbindung gaben 11,65 ccm N bei 18° und 752 mm.

$C_{12}H_{10}O_4N_2$. Gef. N (5,85) +0,18%.

Oxalyl-bis- α -Orthoform,



durch mehrstündiges Erhitzen obiger Additionsverbindung in überschüssigem Oxalester unter Austritt von 2 Mol. Alkohol gebildet und als hellgelbe, schwer lösliche Masse abgeschieden, wird nach Auskochen mit Alkohol aus Pyridin, dem einzigen passenden Lösungsmittel, umkrystallisiert: Stäbchen von 298° bis 300° Schmp.

0,1001 g gaben 0,2037 g CO₂ und 0,0487 g H₂O.

0,1026 g gaben 6,4 ccm N bei 16° und 748 mm.

$C_{12}H_{10}O_4N_2$. Gef. C (55,65) -0,15; H (4,15) +1,2; N (7,2) -0,07%.

Die Verbindung ist sehr beständig, bildet Dank den in ihr enthaltenen Hydroxylen gelbe Salze, auch Acidyl-derivate.

Das Ammoniumsalz, 2 Mol. locker gebundenen Ammoniaks enthaltend, $C_{12}H_{10}O_4N_2(NH_3)_2$, bildet sich durch Schütteln der Oxalylverbindung mit alkoholischem Ammoniak; schnell abgesaugt, mit Äther gewaschen und kurz im Vakuum (über Ätzkali) getrocknet, gibt das gelbe Pulver für Stickstoff stimmende Werte:

0,1651 g gaben 18,8 ccm N bei 12° und 749 mm.

$C_{12}H_{10}N_4O_4$. Gef. N (13,25) +0,05%.

Durch Erhitzen des Salzes auf 60°, zuletzt 110°, geht alles Ammoniak fort:

0,4564 g gaben ab 0,0927 g = 8,02%, berechnet 8,06%.

Diacetyloxalyl-bis- α -orthoform, an Stelle der zwei Hydroxylwasserstoffe zweimal Acetyl enthaltend, entsteht durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid in der Siedehitze auf obige Oxalylverbindung und wird durch Umkrystallisieren aus einem Gemisch von Benzol und Eisessig in feinen Nadelsternen (171° Schmp.) erhalten.

0,1079 g gaben 0,2214 g CO₂ und 0,0394 g H₂O.

0,1453 g gaben 7,2 ccm N bei 15° und 752 mm.

$C_{22}H_{20}O_4N_2$. Gef. C (55,92) +0,04; H (4,25) -0,35; N (5,9) -0,18%.

Das entsprechende Dibenzoylderivat, durch Wechselwirkung der Oxalylverbindung und von Benzoylchlorid die

v. Meyer: Über Abkömmlinge des o-Aminophenols etc. 269

Pyridinlösung entstehend, bildet (aus Pyridin krystallisiert) kleine, bei 231° schmelzende Nadeln.

0,1002 g gaben 4,4 ccm N bei 18° und 749 mm.

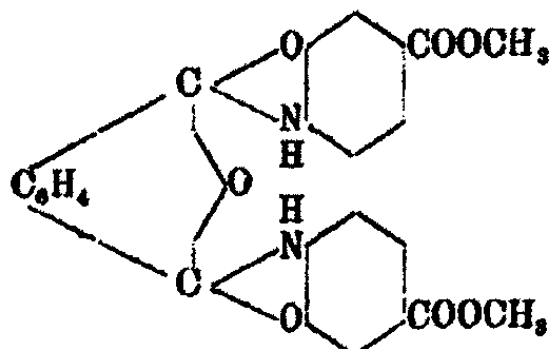
$C_{23}H_{24}O_{10}N_7$. Gef. N (5,2) -0,1%.

Durch Wechselwirkung von β -Orthoform und Oxalsäure bildet sich ein dem oben beschriebenen Salze isomeres, wie sich bei der Analyse ergab. Die wäßrige Lösung desselben scheidet beim langen Kochen ein unlösliches Produkt ab, das sich aus Pyridin in weißen, bei 312°—318° schmelzenden Nadeln ausscheidet. Die Analyse deutet auf die Bildung des Oxalyl-bis- β -Orthoforms hin.

(Gef. C 54,8, berechnet 55,6%; Gef. N 7,55, berechnet 7,2%.)

In Oxalester löst sich β -Orthoform, ohne eine Doppelverbindung (wie das α -Orthoform) zu liefern. Werden beide zusammen erbitzt, so bildet sich eine sehr schwer lösliche Verbindung (Schmp. 310°—311°), die — trotz der nicht ganz genau stimmenden analytischen Werte als Oxalyl-bis- β -Orthoform anzusprechen ist.

Phtalsäureanhydrid und α -Orthoform treten beim Schmelzen (150°) so in Wechselwirkung, daß sich 1 Mol. des ersteren mit 2 Mol. α -Orthoform unter Austritt von 2 Mol. Wasser vereinigt. Aus der heißen, alkoholischen Lösung der Schmelze krystallisiert die neue Verbindung, die Phtalo-bis- α -Orthoform genannt sei, in kurzen Prismen von 229° Schmp. Da Eisenchlorid in ihrer weingeistigen Lösung keine Färbung erzeugt, ist anzunehmen, daß die Hydroxyl-Wasserstoffatome mit dem Wasser ausgetreten sind. Die Löslichkeit in Alkalien erklärt sich aus der Gegenwart der Amidgruppen. Folgende Formel kann vielleicht der Konstitution entsprechen:



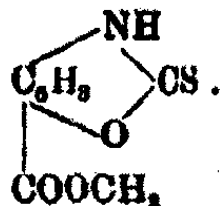
0,0928 g gaben 0,2196 g CO_2 und 0,0883 g H_2O .

0,1058 g gaben 5,9 ccm N bei 18° und 749 mm.

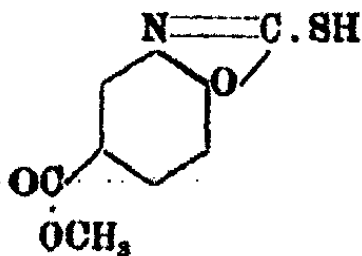
$C_{24}H_{18}O_7N_2$. Gef. C (64,55) -0,01; H (4,06) +0,5; N (6,8) +0,15%.

Schwefelkohlenstoff und β -Orthoform.

Das Produkt der Wechselwirkung beider in alkoholischer Lösung (bei 160°—170°) ist in der Hauptsache das aus gleichen Molekülen unter Austritt von 1 Mol. Schwefelwasserstoff hervorgehende Thiocarbonyl- β -orthoform,



Seiner Löslichkeit in Alkalien nach wird es als tautomeres Thiolbenzoxazol-5-carbonsäuremethyl,



aufzufassen sein. Aus Alkohol krystallisiert es in glänzenden, bei 228° schmelzenden Nadeln.

0,0783 g gaben 0,1495 g CO₂ und 0,0164 g H₂O.

0,1168 g gaben 7,1 cem N bei 13° und 749 mm.

0,1218 g gaben 0,182 g BaSO₄.

C₆H₇NO₂S. Gef. C (52,05) —0,4; H (2,1) +1,4;
N (6,7) +0,8; S (15,3) —0,35%.

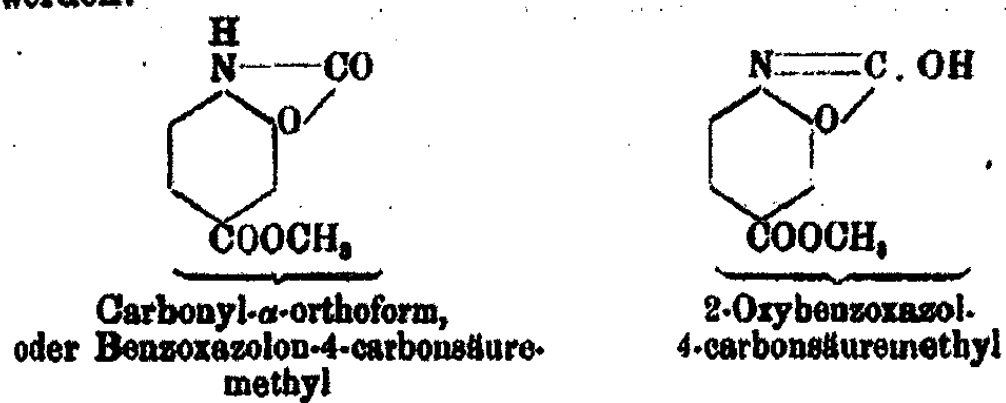
Das α -Orthoform reagiert mit Schwefelkohlenstoff weniger glatt, so daß nur kleine Mengen der isomeren Thioverbindung entstehen; neben ihr scheint sich ein Abkömmling des Thioharnstoffs zu bilden.

α -Orthoform und Carbonylchlorid
(Carbonyl- α -Orthoform).

Die Wechselwirkung von β -Orthoform und Phosgen ist schon von Einhorn und Ruppert¹⁾ beschrieben worden. Entsprechend ihrem Verfahren wurde α -Orthoform in verdünnter Natronlauge gelöst und stark gekühlt, unter lebhaftem Rühren mit einer Phosgenlösung in Toluol vermischt. Das abgeschiedene Produkt bildet, aus Alkohol krystallisiert, stark glänzende Blättchen von 228° Schmp. Seine Konstitution

¹⁾ Ann. Chem. 325, 324.

kann durch die folgenden tautomeren Formeln ausgedrückt werden:



Die Verbindung löst sich in Alkalien, liefert in dieser Lösung mit Dimethylsulfat behandelt, ein in Nadeln (168° Schmp.) krystallisierendes Methyl-Derivat. Mit Essigsäureanhydrid erhitzt, bildet sie leicht die entsprechende Acetylverbindung (weiße, bei 170° schmelzende Blättchen).

Analyse des Carbonyl- α -orthoforms.

0,1248 g gaben 0,2579 g CO₂ und 0,0457 g H₂O.

0,1415 g gaben 8,75 ccm N bei 14° und 762 mm.

C₆H₇O₄N. Gef. C (56,2) +0,15; H (3,7) +0,28; N (7,25) -0,01%.

Analyse des Methylderivates.

0,1878 g gaben 7,6 ccm N bei 16° und 747 mm.

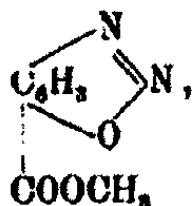
C₁₀H₉O₄N. Gef. N (6,75) -0,15%.

Analyse des Acetylderivates.

0,1078 g gaben 0,2204 g CO₂ und 0,0388 g H₂O.

C₁₁H₉O₅N. Gef. (56,15) -0,12; H (3,85) +0,14%.

Salpetrige Säure bildet aus α - sowie aus β -Orthoform die zu erwartenden Diazoanhydride,



die als gelbe Fällungen entstehen, wenn die ausgekühlten Orthoformlösungen mit Natriumnitrit versetzt werden. Beide Verbindungen lassen sich mit Phenolen leicht zu Farbstoffen kuppeln. Das α -Diazoanhydrid verpufft schon bei etwa 70°, während die β -Verbindung sich erst gegen 117° zersetzt und schwächer verpufft.

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der
Universität Heidelberg.

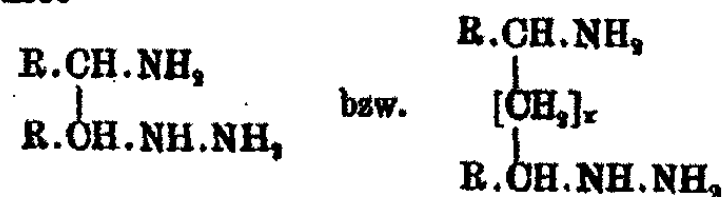
188. Versuche zur Darstellung aliphatischer Amino-
hydrazine;

von

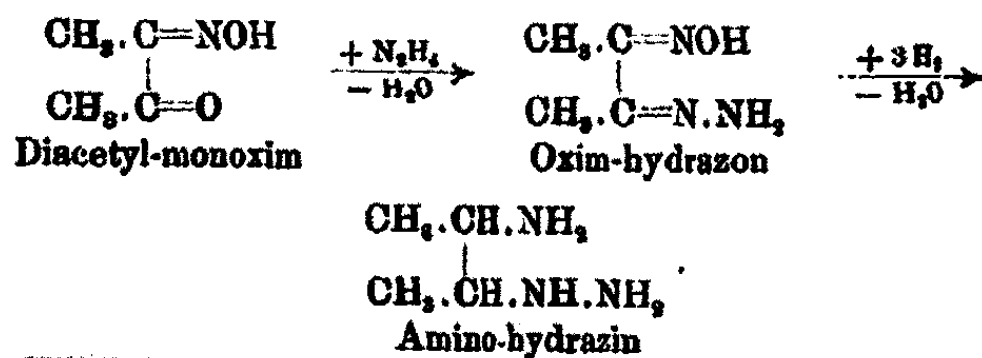
August Darapsky und Hans Spannagel.¹⁾

Verbindungen, die gleichzeitig den Charakter von Aminen und Hydrazinen besitzen, sind bisher nur in der aromatischen Reihe bekannt geworden. Dahin gehören die von Franzen²⁾ dargestellten interessanten Aminophenylhydrazine.

Zur Gewinnung aliphatischer Aminohydrazine der allgemeinen Formel



versuchten wir zunächst, die leicht zugänglichen Monoxime von α -Diketonen durch Einwirkung von Hydrazin in die zugehörigen Hydrazone überzuführen und letztere mit Reduktionsmitteln zu behandeln; man konnte dabei die Entstehung einerseits der Amino- aus der Oximidogruppe und andererseits einer primären Hydrazingruppe aus dem sekundären Hydrazone rest erwarten, z. B.:

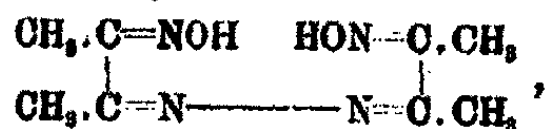


¹⁾ Hans Oskar Spannagel, „Über die Einwirkung von Hydrazin auf C-halogensubstituierte Amine“. Inaug.-Diss. Heidelberg 1911. Druck von Fr. Schulze.

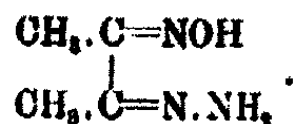
²⁾ Ber. 40, 909 (1907); Franzen u. v. Fürst, Ber. 46, 8965 (1913).

Darapsky u. Spannagel: Aliph. Amino-hydrazine. 273

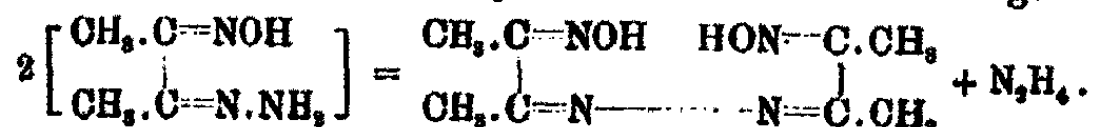
Wie wir fanden, reagiert Diacetylmonoxim mit Hydrazin in zweierlei Weise¹⁾: mit Hydrazinsalzen in wäßriger Lösung erhält man das Ketazin²⁾,



mit freiem Hydrazin in alkoholischer Lösung dagegen das Hydrazon,



Das Ketazin, ein leichtes, gelbes Pulver, ist als Oxim in Natronlauge unter Salzbildung löslich und gegen Säuren recht beständig. Mit Benzoylchlorid entsteht daraus nach Schotten-Baumann eine prächtig krystallisierende Dibenzoylverbindung. Im Gegensatz zu dem Ketazin ist das Hydrazon in wäßriger Lösung äußerst unbeständig und zerfällt schon beim Kochen derselben in Ketazin und Hydrazin nach der Gleichung:



Mit verdünnten Säuren geht die Spaltung augenblicklich vor sich. Die wäßrige Lösung des Hydrazons scheidet ferner beim Schütteln mit Benzaldehyd unmittelbar Benzaldazin ab. In alkoholischer Lösung aber liefert das Hydrazon mit aromatischen Aldehyden normale Kondensationsprodukte.

Ob das Hydrazon die gewöhnliche Hydrazongruppe (I) oder aber eine Hydrazigruppe (II) enthält,



konnte nicht mit Sicherheit entschieden werden.³⁾ Zwar wurde versucht, durch Einwirkung von Diacetylmonoxim auf o-Oxybenzaldehyd⁴⁾, das unzweifelhaft ein echtes Hydrazon dar-

¹⁾ Vgl. dazu Curtius u. Thun, dies. Journ. [2] 44, 161 ff. (1891).

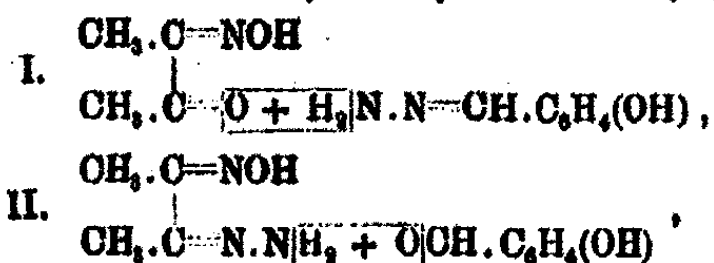
²⁾ Vgl. die Bildung des Azins des Isonitrosoacetessigesters und ähnlicher Verbindungen: Betti, Gazz. chim. 32, II, 146 (1902); 34, I, 179, 201 (1904); Wolff, Ber. 37, 2827 (1904).

³⁾ Vgl. dazu Curtius u. Thun, dies. Journ. [2] 44, 170 (1891), sowie Staudinger u. Kupfer, Ber. 44, 2197 (1911).

⁴⁾ Ber. 35, 3287 (1902).

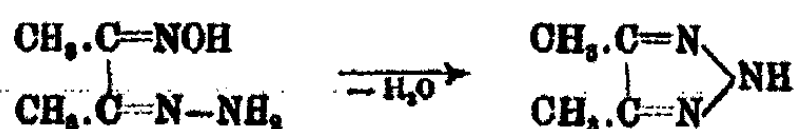
274 Darapsky u. Spannagel: Aliph. Amino-hydrazine.

stellt, die gleiche o-Oxybenzalverbindung zu gewinnen (I), die aus dem Hydrazon und Salicylaldehyd entsteht (II),



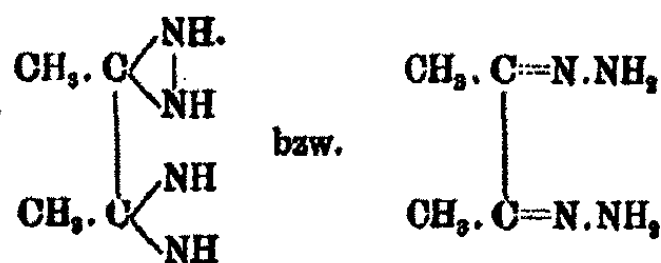
es gelang aber nicht, o-Oxybenzalhydrazin in alkoholischer Lösung mit Diacetylmonoxim zu vereinigen.

Mit Phenylsenföl tritt das Hydrazon zu einem schön krystallisierenden Thiosemikarbazon zusammen. Versuche, durch Erhitzen des Oximhydrazons unter Wasserabspaltung im Sinne des Schemas



das bereits auf anderem Wege dargestellte Dimethylsotriazol zu gewinnen, blieben ohne Erfolg. Zu ähnlich negativen Ergebnissen sind vor einiger Zeit v. Pechmann und Bauer¹⁾ gelangt, gelegentlich der Untersuchung von Acylderivaten des gleichen Hydrazons.

Läßt man auf Diacetylmonoxim energischer Hydrazinhydrat einwirken, indem man das Gemisch direkt mehrere Stunden lang am Rückflußkühler kocht, so wird in dem zunächst entstehenden Oximhydrazon die Oximido- durch die Hydrazon- gruppe verdrängt, und man erhält das schon von Curtius und Thun²⁾ durch Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Diacetyl dargestellte Dimethylbishydrazinmethylen bzw. Diacetyldihydrazon:



Eine ähnliche Verdrängung der Oximidogruppe durch Hydrazin hat zuerst v. Rothenburg³⁾ beobachtet bei der Einwirkung

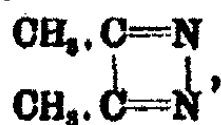
¹⁾ Ber. 42, 678 (1909).

²⁾ Dies. Journ. [3] 44, 174 (1891); Staudinger u. Kupfer, Ber. 44, 2197 (1911).

³⁾ Ber. 26, 2060 (1893); 27, 1098 (1894).

von Hydrazinhydrat auf Benzaldoxim sowie auf β -Oximido-propionsäure.

Mit Aldehyden liefert Diacetyldihydraxon wohl charakterisierte Kondensationsprodukte. Mit verdünnten Mineralsäuren spaltet sich intramolekular ein Molekül Hydrazin ab unter Bildung desselben Dimethylazäthans,



das Curtius und Thun¹⁾ durch Einwirkung von 1 Mol. Hydrazinhydrat auf 1 Mol. Diacetyl erhalten hatten. Von Quecksilberoxyd wird Diacetyldihydraxon erst bei anhaltendem Kochen in alkoholischer Lösung oxydiert, wobei neben Stickstoff ein acetylenartig riechendes Gas entweicht, das wahrscheinlich Dimethylacetylen darstellt; die Reaktion vollzieht sich also ganz analog der Umwandlung der entsprechenden Diphenylverbindung, des Diphenylbishydrazimethylens, in Tolan.²⁾

Wegen der leichten Zersetzlichkeit des Diacetyloximhydrazons wurde von Versuchen, dasselbe durch Reduktion in das gewünschte Aminohydrazin umzuwandeln, abgesehen und statt seiner das beständigere Ketazin der Reduktion unterworfen. Dabei sollte das symmetrisch disubstituierte Diaminohydrazin,



entstehen. Es gelang aber trotz vieler Versuche in saurer (Zinkstaub und Eisessig), wie in alkalischer (Natriumamalgam und Alkohol) Lösung nicht, faßbare Reduktionsprodukte zu erhalten. Von einer Anwendung der neuen, eleganten Reduktionsmethode von Paal (Wasserstoff bei Gegenwart von kolloidalem Palladium oder Platin) wurde mit Rücksicht auf den komplizierten Reaktionsverlauf Abstand genommen, den Paal und Gerum³⁾ gerade bei der Reduktion von Oximen beobachtet hatten.

Wir versuchten nunmehr, in analoger Weise wie obiges Oximhydrazon des Diacetyls das des Benzils darzustellen und

¹⁾ Dies. Journ. [2] 44, 175 (1891).

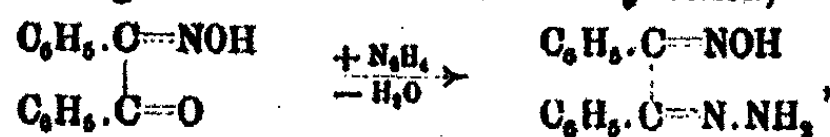
²⁾ Curtius u. Thun, dies. Journ. [2] 44, 186 (1891).

³⁾ Ber. 42, 1559 (1909).

276 Darapsky u. Spannagel: Aliph. Amino-hydrazine.

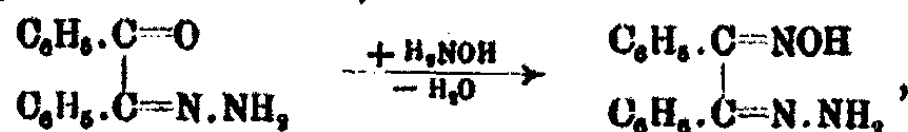
dieses der Reduktion zu unterwerfen, in der Hoffnung hierbei infolge der Anwesenheit von Phenylgruppen besser krystallisierende und darum leichter fassbare Reduktionsprodukte zu erhalten.

Das aus β -Benzilmonoxim und Hydrazinhydrat in alkoholischer Lösung entstehende Benziloximhydrazon,



ist weit beständiger als Diacetyloximhydrazon. So geht es mit Säuren nicht sofort unter Hydrazinabspaltung in das Ketazin über und wird aus seiner Lösung in Natronlauge durch Säuren unverändert wieder gefällt. Von Quecksilberoxyd wird die Verbindung nur sehr schwer angegriffen.

Bei dem Versuche, Benziloximhydrazon aus Benzoylphenylhydrazimethylen oder Benzilhydrazon¹⁾ durch Einwirkung von Hydroxylamin darzustellen,



wurde ein gelber, hochschmelzender Körper erhalten, der keine Eigenschaften eines Oxims aufwies und von obiger Verbindung völlig verschieden war.

Benziloximhydrazon sollte durch Reduktion Diphenyläthylenaminohydrazin liefern. Bei Einwirkung von Natriumamalgam in alkoholischer Lösung ging jedoch die Reduktion weiter, indem unter gleichzeitiger Abspaltung von Ammoniak Diphenyläthylendiamin erhalten wurde:



Überraschenderweise entsteht so die in ihrer Konfiguration der Mesoweinsäure entsprechende *meso*-Verbindung²⁾ vom Schmp. 120—121°, während α - und β -Benzildioxim bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol nach den Beobachtungen von Feist

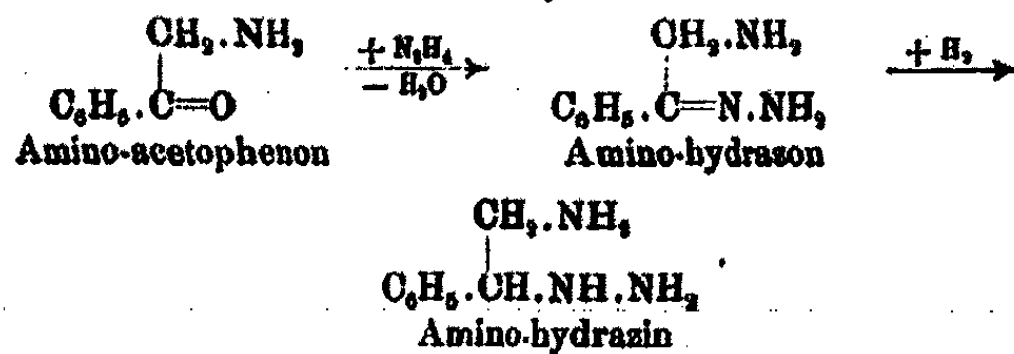
¹⁾ Curtius u. Thun, dies. Journ. [2] 44, 176 (1891); Staudinger u. Kupfer, Ber. 44, 2197 (1911).

²⁾ Müller u. Limpricht, Ann. Chem. 111, 140 (1859); Grossmann, Ber. 22, 2298 (1889); Japp u. Moir, Journ. Chem. Soc. 77, 644 (1900).

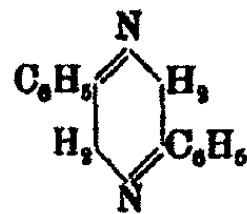
Darapsky u. Spannagel: Aliph. Amino-hydrazine. 277

und Arnstein¹⁾ *racemisches* Diphenyläthylendiamin vom Schmp. 90—92° liefern.

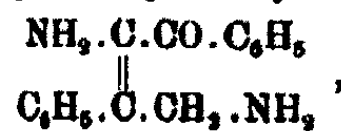
Nachdem es uns nicht gelungen war, durch Reduktion von Oximhydrazonen Aminohydrazine zu gewinnen, versuchten wir, solche Hydrazone darzustellen und dann der Reduktion zu unterwerfen, die bereits eine Aminogruppe enthalten. Das Ausgangsmaterial ist also in diesem Falle ein Aminoketon, das durch Einwirkung von Hydrazin und nachfolgende Reduktion das entsprechende Aminohydrazin liefern sollte; z. B.:



Die Einwirkung von Hydrazin auf Aminoacetophenon führte je nach den Bedingungen zu drei verschiedenen Körpern. Der erste entstand bei Einwirkung von Hydrazinhydrat auf eine wäßrige Lösung von salzsaurem Aminoacetophenon und erwies sich als Diphenyldihydropyrazin,



das immer von geringen Mengen des um zwei Wasserstoffatome ärmeren Diphenylpyrazins begleitet war. Gabriel²⁾ hat die gleiche Verbindung durch Einwirkung von einem Mol. Natron auf salzsaures Aminoacetophenon vor einiger Zeit dargestellt. Es handelt sich somit hierbei lediglich um eine Alkaliwirkung des Hydrazins, ebenso wie bei dem zweiten Körper, der aus Hydrazinsulfat oder -bichlorid und salzsaurem Aminoacetophenon nach Zusatz von Natronlauge erhalten wurde; dieser war Anhydrobisphenacylamin,



¹⁾ Ber. 27, 218 (1894); 28, 3167 (1895).

²⁾ Ber. 41, 1188 (1908).

278 Darapsky u. Spannagel: Aliph. Amino-hydrazine.

eine Substanz, die von Gabriel¹⁾ durch Einwirkung von überschüssigem Alkali auf Aminoacetophenonchlorhydrat gewonnen wurde. Den dritten Körper erhielten wir bei längerem Kochen des Chlorhydrates mit überschüssigem Hydrazinhydrat. Hierbei trat in der Tat das Hydrazin mit dem Aminoketon in Reaktion, aber nicht unter Bildung des erwarteten Hydrazons, sondern des Azins



Die schwierige Trennung dieses Körpers von Diphenyldihydropyrazin, das zusammen mit Diphenylpyrazin stets in beträchtlicher Menge nebenher entstand, sowie die schlechte Ausbeute machten es aber nicht möglich, größere Mengen Azin zu Reduktionsversuchen zu bereiten.

Wir versuchten darum auf einem anderen Wege, nämlich durch Umsetzung C-halogenerter Amine mit Hydrazin, unmittelbar zu Aminohydrazinen zu gelangen nach dem Schema:



Aus β -Brompropylamin, $\text{CH}_3 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2$, sollte so β -Hydrazinopropylamin, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{NH} \cdot \text{NH}_2) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2$, entstehen. In der Tat trat Hydrazinhydrat mit bromwasserstoffsauerm β -Brompropylamin in wäßriger Lösung in Reaktion. Das gewonnene Produkt, ein dickes Öl von basischem Charakter, lieferte aber bei der Stickstoffbestimmung Zahlen, die auf eine aus β -Brompropylamin unter Austritt von 1 Mol. Bromwasserstoff entstandene Verbindung paßten. Der Siedepunkt der erhaltenen Base war indessen bedeutend höher, als der des von Gabriel und v. Hirsch²⁾ aus β -Brompropylamin und Kalilauge erhaltenen „Isoallylamins“ bzw. C-Methyläthylenimins (Propylenimins),

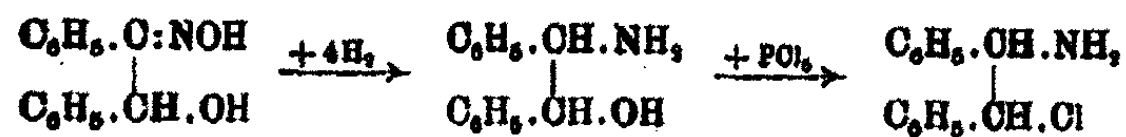


und ebenfalls höher, als der der so daneben entstehenden dimolekularen Verbindung.

¹⁾ Ber. 41, 1137 (1908).

²⁾ Ber. 29, 2747 (1896).

Versuche über die Einwirkung von Hydrazin auf Diphenylchloräthylamin hatten gleichfalls nicht den gewünschten Erfolg. Wir gingen dabei vom Benzoinoxim aus; dieses wurde zunächst durch Reduktion in Diphenyloxäthylamin und letzteres durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid in das seither noch nicht beschriebene Diphenylchloräthylaminchlorhydrat übergeführt:



Die Umwandlung der Oxy- in die zugehörige Chlorbase gelingt nur unter Einhaltung bestimmter Bedingungen. Läßt man direkt Phosphorpentachlorid auf Diphenyloxäthylamin einwirken, so bildet sich eine stickstofffreie Verbindung, die sich überraschenderweise als identisch erwies mit Stilbenchlorid; es wird also hierbei nicht nur die Hydroxyl-, sondern zugleich auch die Aminogruppe durch Chlor ersetzt:



Schüttelt man dagegen eine Suspension von salzsaurem Diphenyloxäthylamin in frisch destilliertem Acetylchlorid mit etwas mehr als der berechneten Menge Phosphorpentachlorid, so findet glatte Umsetzung zu Diphenylchloräthylaminchlorhydrat statt. Die freie Base bildet ein farbloses, nicht erstarrendes Öl. Zur Charakterisierung wurden weiter das in verdünnter Salpetersäure schwer lösliche, prächtig krystallisierende Nitrat, sowie das aus Alkohol in langen Spießen anschließende Chloroplatinat dargestellt. Durch Einwirkung von Benzoylchlorid wurde endlich Monobenzoyldiphenylchloräthylamin gewonnen.

Bei dieser Gelegenheit wurde auch das Verhalten des Diphenyloxäthylamins gegen Hydrazin näher untersucht, da nach den Beobachtungen von Freund¹⁾ und Stollé²⁾ über die Bildung der Hydrazinodiphenylessigsäure aus Diphenylglykolsäure (Benzilsäure) auch alkoholische Hydroxylgruppen

¹⁾ C. Freund, „Über die Diphenylhydrazinoessigsäure“. Inaug.-Diss. Heidelberg 1910. Druck von M. Zöllner.

²⁾ Z. angew. Chem. 23, 211 (1910).

280 Darapsky u. Spannagel: Aliph. Amino-hydrazine.

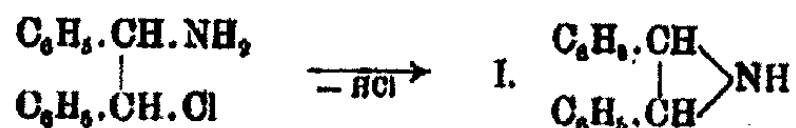
in manchen Fällen unmittelbar gegen Hydrazinogruppen austauschbar sind:



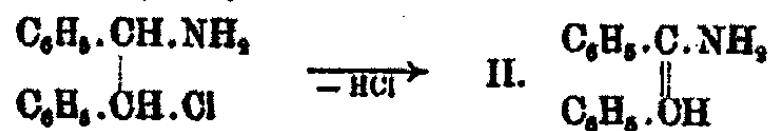
Indessen blieb die Oxybase auch bei mehrstündigem Erhitzen mit Hydrazinhydrat im Rohr völlig unverändert; selbst wasserfreies Hydrazin trat mit Diphenyloxäthylamin nicht in Reaktion.

Wir ließen nunmehr Hydrazin auf Diphenylchloräthylamin einwirken. Beim Stehen einer absolut alkoholischen Lösung des salzsauren Salzes mit Hydrazinhydrat schied sich schon in der Kälte ein prächtig krystallisierender Körper aus, der aber keine reduzierenden Eigenschaften zeigte und schon darum kein Hydrazinderivat sein konnte. Dieses geht weiter daraus hervor, daß die gleiche Verbindung auch durch Einwirkung von alkoholischem Kali auf Diphenylchloräthylaminchlorhydrat beim Stehen in der Kälte erhalten wurde.

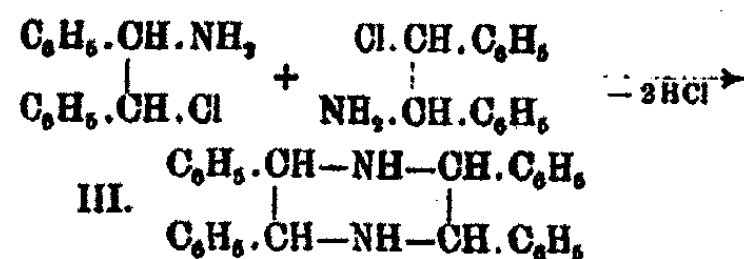
Die Analyse ergab als einfachste Zusammensetzung $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{N}$; die Verbindung entsteht somit aus Diphenylchloräthylamin $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{NOI}$ unter Austritt von einem Mol. Salzsäure. Der Körper konnte danach eine Iminbase sein:



Der gleichen Bruttoformel entspricht aber auch das ungesättigte Diphenylvinylamin:

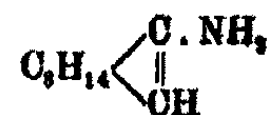


Die Substanz konnte endlich auch die doppelte Molekülgröße $\text{C}_{28}\text{H}_{26}\text{N}_2$ besitzen und Tetraphenylpiperazin darstellen, entstanden aus 2 Mol. der Chlorbase durch Austritt von 2 Mol. Salzsäure:



Nach der Bestimmung des Molekulargewichts entspricht die von uns erhaltene Base der einfachen Formel $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{N}$.

Auch bildet das von J. Schmidt¹⁾ beschriebene bimolekulare Tetraphenylpiperazin III ein dunkelgelbes, teilweise erstarrendes Öl, ist also offenbar verschieden von obiger Base. Zwischen den beiden jetzt noch möglichen Formeln I und II konnte durch das Verhalten des Körpers gegen Permanganat entschieden werden. Duden und Macintyre²⁾ haben gezeigt, daß die aus Monochlorcamphenamin entstehende Verbindung, die unzweifelhaft eine ungesättigte Base ist von der Formel



gleich anderen ungesättigten Verbindungen Permanganat sofort reduziert, während nach den Beobachtungen von Gabriel³⁾ das sogenannte Vinylamin $\text{CH}_2\text{:CH}\cdot\text{NH}_2$, das nach Marckwald⁴⁾ sehr wahrscheinlich als das gesättigte cyclische Äthylenimin,



aufgefaßt werden muß, keine reduzierenden Eigenschaften besitzt.

Unsere Base zeigt nunmehr ganz das Verhalten des Äthylenimins: Permanganat wird nicht reduziert, und beim Eindampfen mit verdünnter Salzsäure, ja schon beim Einleiten von Salzsäuregas in die kalte ätherische Lösung, bildet sich unter Öffnung des Ringes Diphenylchloräthylaminchlorhydrat zurück:



Von der Beobachtung ausgehend, daß bei der Einwirkung von Hydrazin auf die Salze C-halogenierter Amine zunächst die freien Amine entstehen, letztere aber durch die alkalische Wirkung des Hydrazins ebenso, wie durch Alkali selbst, leicht weiter unter Bildung von Iminbasen bzw. ungesättigten Aminen verändert werden, versuchten wir endlich an Stelle der halogenierten Amine deren Acylderivate zu verwenden und aus den so entstehenden Acylaminohydrazinen durch Hydrolyse

¹⁾ Ber. 34, 627, 3538 (1901).

²⁾ Ann. Chem. 313, 62 (1900).

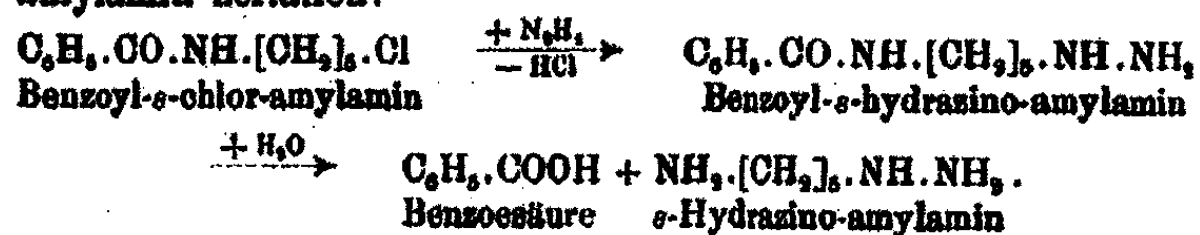
³⁾ Ber. 21, 1049, 2664 (1888).

⁴⁾ Ber. 32, 2036 (1899); 33, 764 (1900); 34, 3544 (1901).

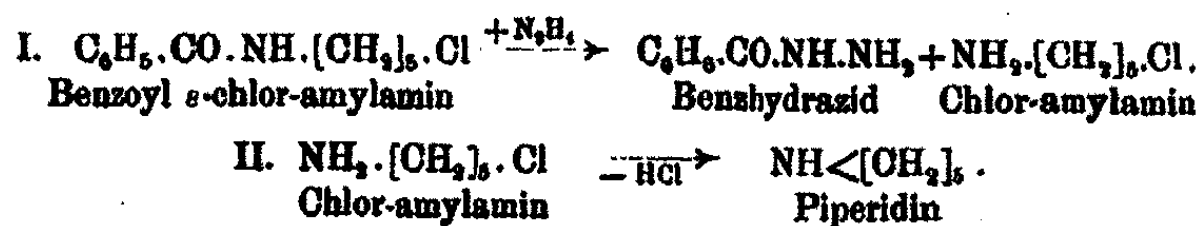
282 Darapsky u. Spannagel: Aliph. Amino-hydrazine.

mit Säuren unter Abspaltung des Acylrestes Salze der gewünschten Aminohydrazine zu gewinnen.

Benzoyl- ϵ -chloramylamin, das nach den schönen Arbeiten von v. Braun¹⁾ über die Aufspaltung des Piperidinringes aus Benzoylpiperidin leicht erhältlich ist, sollte so mit Hydrazinhydrat zunächst in Benzoylhydrazinoamylamin übergehen und dieses mit Salzsäure in Benzoesäure und salzsaures Hydrazinoamylamin zerfallen:



Nachdem Versuche unter Anwendung von Hydrazinhydrat nicht zum Ziel geführt hatten, wurde überschüssiges wasserfreies Hydrazin direkt mit Benzoyl- ϵ -chloramylamin am Rückflußkühler erhitzt. Aus der so entstandenen Lösung schied sich nach dem Neutralisieren mit Salzsäure beim Schütteln mit Benzaldehyd neben Benzaldazin eine in Äther unlösliche, hochschmelzende Benzalverbindung ab, die aber nicht das erwartete Benzalbenzoylhydrazinoamylamin, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot(\text{CH}_2)_5\cdot\text{NH}\cdot\text{N}:\text{CH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$, darstellte, sondern mit Benzalbenzhydrazid, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{N}:\text{CH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$, identisch war. Es wird somit bei der Einwirkung von wasserfreiem Hydrazin die Benzoylgruppe in Form von Benzhydrazid abgespalten, während der Rest des Moleküls, das ϵ -Chloramylamin, unter der alkalischen Wirkung des Hydrazins Piperidin zurückbildet:



Ob an Stelle der Chlorverbindung das weit reaktionsfähigere Benzoyl- ϵ -jodamylamin²⁾ mit Hydrazin das gesuchte Benzoyl- ϵ -hydrazinoamylamin zu liefern vermag, wurde noch nicht näher untersucht.

¹⁾ Ber. 37, 2916 (1904).

²⁾ v. Braun u. Steindorff, Ber. 38, 175 (1905).

Experimentelles.

A. Diacetyl-monoxim und Hydrazin.

Isonitroso-äthyl-methyl-ketazin,



10,1 g Diacetylmonoxim [100 MM.¹⁾], das nach der Vorschrift von Diels und Farkaš²⁾ aus Äthylmethylketon dargestellt war, wurden in der doppelten Menge Wasser gelöst und zu einer ca. 50° warmen Lösung von 7,15 g Hydrazinsulfat (55 MM.) in 180 ccm Wasser hinzugefügt. Nach kurzem Stehen schied sich ein gelber, krystallinischer Körper ab von obiger Zusammensetzung. Ausbeute: 8,8 g (berechnet 9,9 g). Aus Alkohol umkrystallisiert, bildete die Substanz ein gelbes Krystallpulver vom Schmp. 229° (unter Zersetzung). Aus der alkalischen Lösung wird sie beim Ansäuern unverändert wieder abgeschieden.

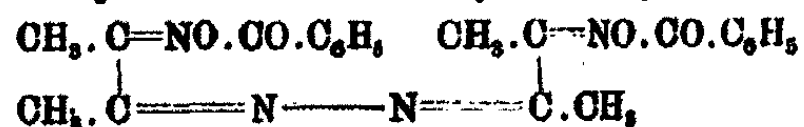
0,1197 g gaben 0,2129 g CO₂ und 0,075 g H₂O.

0,2041 g gaben 51,2 ccm N bei 21° und 752 mm.

Berechnet für C ₈ H ₁₄ O ₂ N ₂ (198):		Gefunden:
C	48,46	48,51 %
H	7,12	7,01 „
N	28,28	28,18 „

Obiges Ketazin wurde inzwischen auch von Forster und Dey³⁾ dargestellt, die den Schmp. 230° fanden.

Benzoyl-isonitroso-äthyl-methyl-ketazin,



3,9 g Ketazin (20 MM.) wurden in 6prozent. Kalilauge gelöst und mit etwas mehr als der berechneten Menge Benzoylchlorid (5,6 g) geschüttelt. Es schied sich sofort eine gelbe, körnige Masse aus. Ausbeute: quantitativ. Durch Umkrystallisieren aus Xylol wurden prächtig orangefarbene Schuppen erhalten vom Schmp. 215°.

¹⁾ MM. = Milligramm-Molekulargewicht oder Millimol.

²⁾ Ber. 43. 1958 (1910).

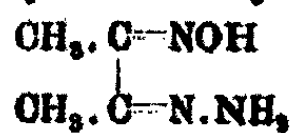
³⁾ Journ. Chem. Soc. 101, 2240 (1912).

284 Darapsky u. Spannagel: Aliph. Amino-hydrazine.

0,1562 g gaben 19,8 ccm N bei 22° und 742,6 mm.

Berechnet für C ₁₀ H ₁₁ O ₂ N ₂ (406):		Gefunden:
N	18,8	18,95 %

Diacetyl-oxim-hydrason,



Eine Lösung von 10,1 g Diacetylmonoxim (100 MM.) in 20 ccm Alkohol wurde in der Kälte mit 5,0 g Hydrazinhydrat (100 MM.) versetzt und kurze Zeit gekocht. Nach einigem Stehen fiel ein reichlicher, weißer Krystallbrei aus. Die Masse wurde 3 Stunden lang sich selbst überlassen, dann abgesaugt und mit Alkohol gewaschen. Das Rohprodukt ist direkt rein und schmilzt scharf bei 138°. Ausbeute: 7,8 g (berechnet 11,5 g). Diacetyloximhydrason ist löslich in Wasser (unter teilweiser Zersetzung), Alkohol und Benzol, unlöslich in Äther und Ligroin. Die sorgfältig getrocknete Substanz ließ sich bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt sublimieren.

I. 0,1905 g gaben 0,2922 g CO₂ und 0,1298 g H₂O.

0,1620 g gaben 53,8 ccm N bei 24° und 748 mm.

II. 0,1258 g gaben 0,1985 g CO₂ und 0,0872 g H₂O.

	Berechnet für	Gefunden:	
	C ₆ H ₉ ON ₂ (115):	I.	II.
C	41,70	41,88	41,95 %
H	7,87	7,59	7,75 "
N	36,52	36,46	— "

Auch diese Verbindung wurde inzwischen von Forster und Dey¹⁾ auf gleichem Wege erhalten und als Diacetylhydrazoxim vom Schmp. 140° beschrieben.

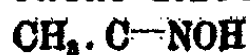
Die Substanz zersetzt sich beim Kochen in wäßriger Lösung unter Bildung des gelben Ketazins. In alkoholischer Lösung ist das Hydrazon beständig. Aus der konzentrierten natronalkalischen Lösung wird es durch Kohlensäure unverändert wieder gefällt, während es bei der Abscheidung durch Mineralsäuren sofort weiter in Isonitrosoäthylmethylketazin und Hydrazinsalz gespalten wird. Dieser Zerfall durch verdünnte Mineralsäuren verläuft aber nicht quantitativ, vielmehr wurde immer zu wenig Ketazin gefunden. Auch bei der

¹⁾ Journ. Chem. Soc. 101, 2288 (1912).

Oxydation mit Eisenchlorid wird das Hydrazon teilweise in das Ketazin übergeführt, während die Lösung sich rot färbt. Durch Quecksilberoxyd wird es nur langsam bei anhaltendem Kochen in alkoholischer Lösung oxydiert.

2,8 g Diacetyloximhydrazon (20 MM.) wurden im Ölbad während 8 Stunden auf 160° erhitzt. Anfangs sublimierte die Substanz unzerstört an die kälteren Teile des Gefäßes; allmählich trat starke Ammoniakentwicklung ein, wobei sich die Masse dunkel färbte. Nach dem Erkalten wurde das Produkt in verdünnter Salzsäure gelöst, mit Tierkohle gekocht, filtriert und mit Natron gefällt; es zeigte sich nur ein dünner, weißer Niederschlag, der wegen der geringen Menge nicht näher untersucht wurde.

o-Oxybenzal-diacetyl-oxim-hydrazon,



2,8 g Diacetyloximhydrazon (20 MM.) wurden mit der berechneten Menge Salicylaldehyd in alkoholischer Lösung zusammengegeben und kurze Zeit gekocht. Es schied sich sofort ein dicker Krystallbrei ab. Aus Alkohol umkrystallisiert, bildete das Kondensationsprodukt gelbe, watteähnliche Nadeln. Schmp. 168°. Ausbeute: 1,2 g.

0,1702 g gaben 28,7 ccm N bei 20° und 750,5 mm.

Berechnet für C ₁₁ H ₁₃ O ₃ N ₂ (219):	Gefunden:
N 19,18	18,95 %.

Diacetyloximhydrazon und Benzoylchlorid.

4,6 g Diacetyloximhydrazon (40 MM.) wurden in 50 ccm 6prozent. Kalilauge gelöst und mit 14 g Benzoylchlorid (100 MM.) geschüttelt. Hierbei fiel sofort eine körnige Masse aus. Ausbeute: 14,5 g. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Toluol wurden gelbe, verfilzte Nadeln erhalten, die unscharf bei 201° schmolzen.

I. 0,189 g gaben 17,7 ccm N bei 17° und 736 mm.

II. 0,1554 g gaben 19,7 ccm N bei 18° und 739 mm.

Ber. für Monobenzoylverbindung,	Ber. für Dibenzoylverbindung,
C ₁₁ H ₁₃ O ₃ N ₂ (219):	C ₁₈ H ₁₇ O ₃ N ₂ (329):
N 19,18	N 19,01 %.

286 Darapsky u. Spannagel: Aliph. Amino-hydrazine.

Gefunden:

N I. 14,24 II. 14,17%.

Den Analysen zufolge liegt wahrscheinlich ein Gemisch von Mono- und Dibenzoylkörper vor. Eine reine Monobenzoylverbindung haben inzwischen Forster und Dey¹⁾ auf anderem Wege, durch Vereinigung von Diacetylmonoxim und Benzhydrazid, dargestellt.

Diacetyloximhydraxon und Phenylsenföl,



2,3 g Diacetyloximhydraxon (20 MM.), in wenig Alkohol gelöst, wurden mit 2,7 g Phenylsenföl (20 MM.) versetzt. Nach einiger Zeit schied sich das Kondensationsprodukt ab in Form gelblicher Nadeln. Ausbeute: fast quantitativ. Die Substanz ist in Alkohol ziemlich schwer löslich, in den anderen Lösungsmitteln beinahe unlöslich; nur von Pyridin wird sie spielend aufgenommen. Aus viel heißem Alkohol wurden fleischrote Nadeln erhalten vom Schmp. 201°.

0,8585 g gaben 70 ccm N bei 15° und 751,5 mm.

Berechnet für C ₁₁ H ₁₄ ON ₂ S (250):		Gefunden:
N	22,40	22,50%

Diacetyl-dihydraxon,



10,1 g Diacetylmonoxim (100 MM.) wurden in der Kälte mit 15 g Hydrazinhydrat (800 MM.) übergossen, wobei das Oxim unter starker Wärmeentwicklung in Lösung ging. Die gelblich gefärbte Flüssigkeit wurde 8 Stunden lang unter Rückfluß gekocht. Nach dieser Zeit hatte die anfangs heftige Ammoniakentwicklung etwas nachgelassen. Beim Erkalten erstarrte der Kolbeninhalt zu einem Krystallbrei, der abgesaugt und mit Alkohol ausgewaschen wurde. Ausbeute: 7,8 g. Das Rohprodukt ist fast rein. Schmp. 157°. Aus Alkohol (Löslichkeit in der Hitze ca. 1:40) umkrystallisiert, bildete die Substanz prächtige, derbe, weiße Nadeln und zeigte dann den

¹⁾ Journ. Chem. Soc. 101, 2289 (1912).

Darapsky u. Spannagel: Aliph. Amino-hydrazine. 287

von Curtius und Thun¹⁾ für „Dimethylbishydrazimethylen“ angegebenen Schmp. 158°.

0,2478 g gaben 0,3828 g CO₂ und 0,1986 g H₂O.

0,1878 g gaben 60,6 ccm N bei 23° und 750,5 mm.

Berechnet für C ₄ H ₁₀ N ₄ (114):		Gefunden:
C	42,07	42,16 %
H	8,88	8,76 „
N	49,11	48,89 „

Kocht man Dimethylbishydrazimethylen in alkoholischer Lösung mit rotem Quecksilberoxyd, so findet alsbald Oxydation statt; gleichzeitig entwickelt sich ein eigentümlich riechendes Gas, vermutlich Dimethylacetylen.²⁾

Diacetyldihydrazon entsteht auch bei längerem Kochen von Isonitrosoäthylmethylketazin mit überschüssigem Hydrazinhydrat.

Umwandlung in Dimethylaziäthan. Die alkoholische Lösung des Dimethylbishydrazimethylens (0,9 g) wurde mit verdünnter Salzsäure versetzt. Es schied sich ein gelblicher, gequollener Niederschlag aus. Er wurde abfiltriert, auf Ton gestrichen und getrocknet. Ausbeute: 0,7 g. Die getrocknete Verbindung ist ein graugelbes Pulver, das zur Analyse durch Auskochen mit Alkohol gereinigt wurde. Bei der Verbrennung gibt die Substanz den Stickstoff nur sehr langsam und unvollkommen ab.

I. 0,0579 g gaben 16,84 ccm N bei 21° und 758,5 mm.

II. 0,0650 g gaben 18,0 ccm N bei 18° und 757,8 mm.

III. 0,0980 g gaben, 8 Stdn. erhitzt, 28,6 ccm N bei 20° und 749,7 mm.

Berechnet für		Gefunden:		
C ₄ H ₈ N ₂ (82):		I.	II.	III.
N	34,16	21,90	31,76	32,75 %

Der Körper ist unlöslich in allen organischen Lösungsmitteln und schmilzt oberhalb 260°. Die Substanz ist identisch mit dem von Curtius und Thun³⁾ aus äquimolekularen Mengen Diacetyl und Hydrazinhydrat dargestellten Dimethylaziäthan.

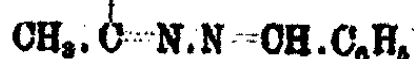
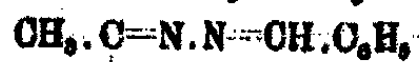
¹⁾ Dies. Journ. [2] 44, 174 (1891).

²⁾ Vgl. dazu die analoge Bildung von Tolan aus Diphenylbishydrazimethylen; Curtius u. Thun, dies. Journ. [2] 44, 186 (1891).

³⁾ Dies. Journ. [2] 44, 175 (1891).

288 Darapsky u. Spannagel: Aliph. Amino-hydrazine.

Dibenzal-diacetyl-dihydrason,

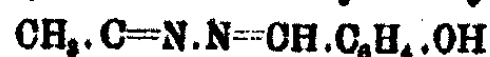


1,14 g Diacetyldihydrason (10 MM.) wurden in wenig absolutem Alkohol gelöst und in der Wärme mit der berechneten Menge Benzaldehyd versetzt. Nach einigem Stehen schieden sich lange, gelbe Nadeln aus, die abgesaugt und getrocknet bei 120° schmolzen. Aus Alkohol umkrystallisiert, bildete die Substanz eine watteähnliche Masse von feinen, verfilzten Nadelchen.

0,1889 g gaben 23,95 ccm N bei 17° und 744 mm.

Berechnet für C ₁₈ H ₁₈ N ₄ (290):	Gefunden:
N 19,81	19,51 %.

Di-o-oxybenzal-diacetyl-dihydrason,



Schied sich analog obiger Dibenzalverbindung aus der warmen konzentrierten alkoholischen Lösung des Dihydrasons nach Zusatz der berechneten Menge Salicylaldehyd beim Erkalten in gelben, verfilzten Nadelchen ab. Schmelzpunkt nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol: 245°.

0,0861 g gaben 13,4 ccm N bei 17° und 744 mm.

Berechnet für C ₁₈ H ₁₆ O ₂ N ₄ (322):	Gefunden:
N 17,40	17,59 %.

B. Benzil-monoxim und Hydrazin.



2,3 g rohes β-Benzilmonoxim¹⁾ vom Schmp. 80° (10 MM.) wurden in 20 ccm Alkohol gelöst, mit 0,5 g Hydrazinhydrat (10 MM.) versetzt und die Lösung auf dem Wasserbad eingedampft. Es hinterblieb eine farblose, amorphe Masse, die jedoch nach 24stündigem Stehen krystallinisch erstarrte. Die Masse wurde auf Ton gestrichen und im Exsiccator getrocknet. Ausbente ca. 2 g. Die Substanz ist in Wasser unlöslich, dagegen leicht löslich in Natronlauge. Durch Umkrystallisieren aus Xylol wurden farblose, derbe Prismen erhalten, die bei 167—168° unzersetzt schmolzen.

0,2412 g gaben 38,15 ccm N bei 20° und 748,8 mm.

Berechnet für C ₁₄ H ₁₂ ON ₂ (239):	Gefunden:
N 17,58	17,72 %.

¹⁾ Auwers u. V. Meyer, Ber. 22, 548 (1889).

Die Verbindung wurde auf gleichem Wege inzwischen auch von Forster und Dey¹⁾ dargestellt und als Benzilhydrazoxim (Schmp. 170°) beschrieben.

Reduktion zu *meso*-Diphenyläthylendiamin. 14,8 g Benziloximhydrazon (60 MM.) wurden in 100 ccm absolutem Alkohol gelöst, in die Lösung 680 g 2 $\frac{1}{2}$ prozent. Natriumamalgam eingetragen und die Mischung ca. 12 Stunden lang auf dem Wasserbad erhitzt, bis alles Amalgam verbraucht war. Hierauf wurde ungefähr die Hälfte des Alkohols abdestilliert und der Rückstand mit Wasser versetzt, wobei ein milchiger Niederschlag entstand, der sofort ausgeäthert wurde. Die ätherische Lösung wurde mit Kali getrocknet und der Äther abdestilliert; dabei blieb ein dickes Öl zurück, das nicht erstarrte, aber beim Stehen an der Luft sich oberflächlich mit einem dünnen Häutchen überzog (Bildung des Carbaminates). Besser bereitet man durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die trockene ätherische Lösung des entstandenen Diphenyläthylendiamins zunächst dessen salzsaures Salz und zerlegt letzteres in konzentrierter wäßriger Lösung durch einen reichlichen Überschuß von 50prozent. Kalilauge. Dabei fällt die Base unmittelbar in schönen, glänzenden Krystallen aus. Man saugt ab, wäscht mit wenig Wasser nach und krystallisiert nach dem Trocknen aus Ligroin um. Schmp. 120°.

0,1520 g gaben 0,4404 g CO₂ und 0,1058 g H₂O.

0,1611 g gaben 18,55 ccm N bei 18° und 765 mm.

Berechnet für C₁₄H₁₆N₂ (212):

C	79,21
H	7,58
N	13,21

Gefunden:

79,02 %
7,75 "
13,33 "

Die Verbindung ist identisch mit dem bereits mehrfach beschriebenen *meso*-Diphenyläthylendiamin.²⁾ Sie wurde zur Identifizierung in das bekannte salzsaure Salz (Schmelzpunkt über 270°) übergeführt; weiter wurden dargestellt das Pikrat (Schmp. 225°) sowie durch Einleiten von Kohlensäure in die ätherische Lösung der Base das Carbaminat (Schmp. 105°).

Benzilhydrazon und Hydroxylamin.

2,8 g Benzilhydrazon (Benzoylphenylhydrazimethylen)³⁾ (10 MM.) wurden in Alkohol gelöst und mit 0,69 g Hydroxylaminchlorhydrat (10 MM.) am Rückflußkühler gekocht. Allmählich fiel ein gelber, körniger Niederschlag aus, der sich beim Erkalten der Lösung noch vermehrte. Er wurde abfiltriert und

¹⁾ Journ. Chem. Soc. 101, 2287 (1912).

²⁾ Müller u. Limpricht, Ann. Chem. 111, 140 (1859); Grossmann, Ber. 22, 2298 (1881); Japp u. Moir, Journ. Chem. Soc. 77, 644 (1900).

³⁾ Curtius u. Thun, dies. Journ. [2] 44, 176 (1891).

290 Darapsky u. Spannagel: Aliph. Amino-hydrazine.

erwies sich nach dem Trocknen als völlig unlöslich in den meisten Lösungsmitteln, außer in Pyridin und Nitrobenzol. Aus Pyridin umkrystallisiert, bildete er ein amorphes, gelbes Pulver, das bis 280° noch nicht schmolz. Die Verbindung ist somit total verschieden von dem früher beschriebenen Benziloximhydrazon. Die Analysen ergaben Zahlen, die annähernd auf die Formel $C_{11}H_{17}ON_3$ stimmten; ein Einblick in die Konstitution der Verbindung läßt sich hieraus nicht gewinnen.

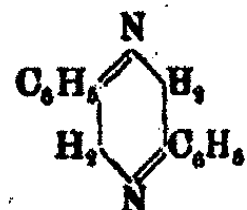
0,2678 g gaben 0,7781 g CO_2 und 0,1211 g H_2O .
0,1985 g gaben 19,1 ccm N bei 18° und 768 mm.

Berechnet für $C_{11}H_{17}ON_3$ (263):		Gefunden:
C	79,81	78,88 %
H	4,72	5,07 "
N	11,57	11,80 "

Bei Einwirkung von freiem Hydroxylamin (Hydrochlorid und Natriumalkoholat) auf Benzilhydrazon schied sich nach längerem Kochen in alkoholischer Lösung beim Erkalten die unveränderte Substanz wieder ab.

C. Amino-acetophenon-chlorhydrat und Hydrazin.

I. Diphenyl-dihydro-pyrazin,



3,4 g salzsaures Aminoacetophenon (20 MM.), das nach dem Verfahren von Rupe¹⁾ dargestellt war, wurden in 10 ccm destilliertem Wasser gelöst und eine wäßrige Lösung von 2 g Hydrazinhydrat (40 MM.) hinzugegeben. Unter starker Rotfärbung schied sich allmählich ein Niederschlag ab in glänzenden, roten Schüppchen. Ausbeute: 1,6 g. Das Rohprodukt schmolz bei 181—185°; nach einmaligem Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol wurde in Übereinstimmung mit den Angaben von Gabriel²⁾ ein niedrigerer Schmp. von 167—168° gefunden.

0,1092 g gaben 0,3235 g CO_2 und 0,0565 g H_2O .
0,1870 g gaben 20,1 ccm N bei 18° und 748 mm.

Berechnet für $C_{16}H_{14}N_2$ (284):		Gefunden:
C	82,01	82,05 %
H	6,02	5,79 "
N	11,97	12,16 "

Die Substanz löste sich in Eisessig mit roter Farbe, in verdünnter Salzsäure mit gelber Farbe auf. Bei der Oxydation der roten Lösung in Eisessig mit Brom oder Salpetersäure entstand farbloses Diphenylpyrazin vom Schmp. 194°.

¹⁾ Ber. 28, 254 (1895).

²⁾ Ber. 41, 1133 (1903).

II. Anhydro-bisphenacylamin, $\text{NH}_2 \cdot \text{C} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$
 $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} \cdot \text{OH} \cdot \text{NH}_2$

8,4 g salzsaures Aminoacetophenon (20 MM.) wurden in 20 ccm destilliertem Wasser gelöst und mit 2,1 g Hydrazinbichlorid (40 MM.) in 20 ccm Wasser versetzt. Nach dem Neutralisieren mit Natronlauge schied sich allmählich ein gelber Niederschlag (1,8 g) ab, der nach 24stündigem Stehen in verkorkter Flasche abgesaugt und zweimal aus Benzol umkrystallisiert wurde. Die so erhaltenen kurzen, gelblichen Prismen schmolzen bei 180°, oberhalb dieser Temperatur wurde die Schmelze wieder fest, um sich dann bei 179—180° unter Gasentwicklung zu zersetzen. Die Substanz zeigte alle Eigenschaften und auch die Zusammensetzung des von Gabriel¹⁾ beschriebenen Anhydrobisphenacylamins.

0,1898 g gaben 18,8 ccm N bei 19° und 761,5 mm.

Berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{ON}_2$ (252):	Gefunden:
N 11,11	11,11 %

Zur weiteren Kontrolle wurden noch das Nitrat dargestellt, sowie die Bisanhydrobase, $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_2$, vom Schmp. 178—179°.

III. Amino-acetophenon-azin,
 $\text{NH}_2 \cdot \text{CH} \quad \text{CH} \cdot \text{NH}_2$
 $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} = \text{N} - \text{N} = \text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$

5,1 g salzsaures Aminoacetophenon (30 MM.) wurden in der Kälte mit 25 g Hydrazinhydrat übergossen und sofort ca. 1 Stunde lang am Rückflußkühler lebhaft gekocht. Dann wurde erkalten lassen, mit Wasser versetzt, von etwas gebildetem Diphenyldihydropyrazin abfiltriert und die Lösung im Vakuum zur Trockne gebracht. Es hinterblieb eine gelb gefärbte, schmierige Masse, die jedoch nach einigem Stehen krystallinisch erstarrte. Das Produkt wurde zur Entfernung des auskrystallisierten Hydrazinchlorids mit Wasser ausgewaschen und dann aus Alkohol umkrystallisiert. Die so erhaltenen farblosen Nadeln schmolzen bei 157°. Ausbeute: 1,2 g. Zur Analyse wurde die Substanz nochmals aus Benzol umkrystallisiert, wobei sich aber der Schmelzpunkt nicht änderte.

0,1588 g gaben 0,4118 g CO_2 und 0,0698 g H_2O .

0,0691 g gaben 12,8 ccm N bei 16° und 761 mm.

Berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_4$ (266):	Gefunden:
C 72,12	72,28 %
H 6,32	5,08 ")
N 21,05	20,50 " .

¹⁾ Ber. 41, 1187 (1908).

²⁾ Das Minus an Wasserstoff ist darauf zurückzuführen, daß nach beendigter Verbrennung beim Verdrängen des Sauerstoffs durch Luft und

D. β -Brom-propylamin-bromhydrat und Hydrazin.

80,7 g β -Brompropylaminbromhydrat (150 MM.), das nach dem Verfahren von Uedink¹⁾ durch Erhitzen von Allylsenöl mit rauchender Bromwasserstoffsäure gewonnen war, wurden in 150 ccm Wasser gelöst und mit 20 g (etwas mehr als der berechneten Menge) Hydrazinhydrat versetzt. Nach längerem Digerieren auf dem Wasserbad wurde filtriert und die klare, hellgelbe Lösung im Vakuum eingedampft. Es blieb eine dicke, ölige Flüssigkeit zurück. Um das überschüssige Hydrazin zu entfernen, wurde von neuem mit Wasser aufgenommen, schwach angesäuert und mit Benzaldehyd ausgeschüttelt. Von dem gebildeten Benzaldazin wurde abfiltriert und das Filtrat nochmals im Vakuum eingedampft. Der Rückstand wurde mit überschüssiger konzentrierter Natronlauge, dann mit viel fester Pottasche versetzt und mit Chloroform ausgeschüttelt. Beim Verdampfen des Chloroforms hinterblieb ein gelb gefärbtes Öl. Die Ausbeute betrug nur 8,8 g. Bei dem Versuch, eine Probe des Öles unter gewöhnlichem Druck zu destillieren, trat lebhaftere Zersetzung unter Stickstoffentwicklung ein. Die Destillation wurde darum unter vermindertem Druck vorgenommen, wobei ein hellgefärbtes Produkt überging, während das Thermometer bis 150° stieg; bei dieser Temperatur zersetzte sich der Rest plötzlich unter Bildung von braunen Dämpfen. Der zwischen 180–140° überdestillierte Anteil wurde analysiert. Die Substanz enthielt bedeutend weniger Stickstoff, als sich für das erwartete β -Hydrazinopropylamin berechnet.

0,0922 g gaben 19,7 ccm N bei 19° und 757 mm.

Berechnet für $C_6H_{11}N_3$ (89):	Gefunden:
N 47,17	24,35 %.

Die gefundenen Zahlen passen aber gut auf eine Verbindung C_6H_7N , für die sich 24,55 Proz. N berechnen. Diese Zusammensetzung kommt dem bereits bekannten Isoallylamin²⁾ bzw. Propylenimin (Siedepunkt 66–67°) zu, mit dem indessen obige Substanz wegen ihres bedeutend höheren Siedepunktes nicht identisch ist. Die Verbindung ist aber auch verschieden von dem gleichfalls niedriger siedenden bimolekularen Polymeren des Propylenimins³⁾, $C_6H_{14}N_2$ (Siedep. 143–145°).

Die Base lieferte keine Kondensationsprodukte mit Aldehyden und Phenylsenöl, trat aber mit Benzoylchlorid zu einer

beim Übertreiben des in der Röhre zurückgebliebenen Wassers diese zersprang.

¹⁾ Ber. 32, 987 (1899).

²⁾ Gabriel u. v. Hirsch, Ber. 29, 2747 (1896).

³⁾ Ebenda 8. 2751.

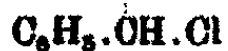
Benzoylverbindung zusammen, die indessen selbst nach wochenlangem Stehen nicht krystallisierte. Auch das salzsaure Salz, durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die Chloroformlösung der Base gewonnen, bildete einen nicht erstarrenden Sirup; ebenso erfolglos blieben Versuche, mit Pikrinsäure, Chlorsäure oder Platinchlorwasserstoffsäure krystallisierende Derivate darzustellen.

E. Diphenyl-oxäthylamin und Phosphorpentachlorid.

I. Stilbenchlorid. 4,26 g Diphenyloxäthylamin (20 MM.), das nach der Vorschrift von H. Goldschmidt und Polonowska¹⁾ aus Benzoinoxim durch Reduktion dargestellt war, wurden allmählich in 17 g Phosphorpentachlorid (80 MM.) eingetragen, wobei jedesmal heftige Reaktion erfolgte, so daß mit Eis gekühlt werden mußte. Die entstandene braune Masse wurde bis zur Verflüssigung auf dem Sandbade erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde die braune Lösung mit Eiswasser behandelt und der zurückbleibende amorphe Körper in absolutem Alkohol gelöst. Beim Erkalten krystallisierten lange, prächtige Nadeln aus vom Schmp. 190—192°. Ausbeute an Rohprodukt: 2,6 g. Die Substanz war stickstofffrei und zeigte alle Eigenschaften des Stilbenchlorids.

Zur weiteren Identifizierung wurde dasselbe nach Fittig²⁾ durch alkoholisches Kali in Tolan vom Schmp. 60° übergeführt.

II. Diphenyl-chloräthylamin-chlorhydrat,



5,8 g salzsaures Diphenyloxäthylamin, das durch Abdampfen einer salzsauren Lösung der Base auf dem Wasserbad gewonnen und sorgfältig über Phosphorpenoxyd getrocknet war, wurden in 80 ccm frisch destilliertem Acetylchlorid aufgeschwemmt und portionsweise unter Schütteln mit 6 g Phosphorpentachlorid versetzt.³⁾ Dabei löste sich das Salz nicht auf, sondern das Chlorierungsprodukt schied sich direkt als dicker Krystallbrei ab. Nach dem Eintragen des Pentachlorids wurde $\frac{1}{2}$ Stunde lang stehen gelassen, dann rasch abgesaugt und mit Äther nachgewaschen. Die Ausbeute betrug 6,2 g. Schmp. 233° unter Zersetzung.

¹⁾ Ber. 20, 492 (1887).

²⁾ Ann. Chem. 168, 74 Anm. (1878).

³⁾ Vgl. dazu die Umwandlung von l-Serinmethylesterchlorhydrat in l- α -Amino- β -chlorpropionsäuremethylester, E. Fischer u. Raske, Ber. 40, 8719 (1907).

294 Darapsky u. Spannagel: Aliph. Amino-hydrazine.

0,3880 g gaben 15,6 ccm N bei 19° und 758,5 mm.
0,0464 g gaben 0,0499 g AgCl.

Berechnet für $C_{11}H_{15}NOCl_2$ (268):		Gefunden:
N	5,22	5,23 %
Cl	26,46	26,54 "

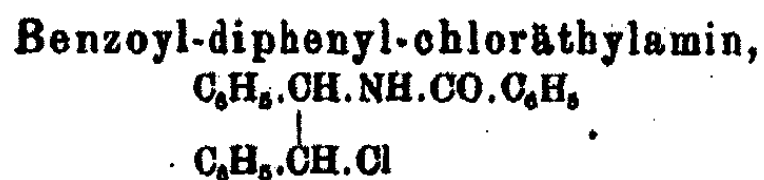
Diphenylchloräthylaminchlorhydrat bildet ein weißes, lockeres, leichtes Pulver und ist leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Benzol und Äther.

Diphenylchloräthylamin. 2,7 g obigen salzsauren Salzes (10 MM.) wurden in 30 ccm Wasser gelöst und in der Kälte mit 7 ccm 10 Prozent. Natronlauge versetzt. Es entstand eine milchige Fällung, die sofort ausgeäthert wurde. Der ätherische Auszug wurde ohne vorheriges Trocknen durch ein doppeltes Filter filtriert und im Vakuum eingedunstet. Dabei blieb die freie Base als dickes, farb- und geruchloses Öl zurück, das selbst nach 14 tägigem Stehen im Exsiccator nicht erstarrte.

Das Platinchloriddoppelsalz scheidet sich aus einer Lösung der Base in der erforderlichen Menge verdünnter Salzsäure auf Zusatz von Platinchlorwasserstoffsäure ab und bildet, aus heißem Wasser umkristallisiert, schöne, tiefgelbe Nadeln vom Schmp. 204°. Noch schöner erhält man es durch Umkristallisieren aus Alkohol, woraus es in langen Spießen anschießt. Das gleiche Salz wurde auch aus dem oben beschriebenen Chlorhydrat erhalten.

0,1633 g gaben 0,0367 g Pt.	
Ber. für $(C_{11}H_{15}NCl_2)_2PtCl_4$ (872,6):	Gefunden:
Pt	22,83
	22,47 %

Das Nitrat ist in Wasser recht schwer löslich; man erhält es durch Fällen einer wäßrigen Lösung des Chlorhydrates mit überschüssiger Salpetersäure. Aus heißem Wasser umkristallisiert, bildet das Salz weiße, große Tafeln von starkem Oberflächenglanz. Schmp. 185°.



2,7 g salzsaures Diphenylchloräthylamin (10 MM.) wurden nach der von Franzen¹⁾ zur Acylierung von Aminen angegebenen Methode in 100 ccm trockenem Benzol suspendiert, mit etwas mehr als der theoretischen Menge Benzoylchlorid (2 g) versetzt und so lange am Rückflußkühler gekocht, bis keine Salzsäure mehr entwich, wozu 10 Stunden erforderlich waren. Während der Zeit löste sich das Amin vollständig auf. Beim Erkalten der Lösung schied sich die Benzoylverbindung

¹⁾ Ber. 42, 2465 (1909).

296 Darapsky u. Spannagel: Aliph. Amino-hydrazine.

24 Stunden in feine Nadeln umgewandelt, die den Schmelzpunkt (83°) des Diphenyläthylenimins zeigten, während am Boden der Flasche sich Öltropfen abgesetzt hatten, die anscheinend aus der freien Chlorbase bestanden. Ausbeute an Imin: 0,85 g.

Beim Versetzen der alkoholischen Lösung des Imins mit Platinchlorwasserstoffsäure bildet sich ein Platinchloriddoppelsalz, das aus der Lösung in langen Spießen anschießt und bei 204° schmilzt. Dieser Schmelzpunkt und die Analyse zeigten, daß das Salz identisch ist mit dem Chloroplatinat des Diphenylchloräthylamins.

0,1150 g gaben 0,0254 g Pt.

Ber. für $(C_{12}H_{15}NCl_2)_2PtCl_4$ (872,6):	Gefunden:
Pt 22,88	22,09 %

In gleicher Weise wurden sowohl beim Eindampfen des Imins mit verdünnter Salzsäure auf dem Wasserbad als auch beim Einleiten von Salzsäuregas in die ätherische Lösung Salze erhalten, die mit Diphenylchloräthylaminchlorhydrat identisch waren.

G. Benzoyl- ϵ -chloramylamin und Hydrazin.

6,75 g Benzoyl- ϵ -chloramylamin (30 MM.), das nach v. Braun¹⁾ aus Benzoylpiperidin dargestellt war, und 2,88 g wasserfreies Hydrazin (90 MM.) wurden am Rückflußkühler gekocht, bis alles gelöst war; dann wurde in Wasser gegossen, von harzigen Nebenprodukten abfiltriert und bis zur Entfernung des überschüssigen Hydrazins im Vakuum stehen gelassen. Der Rückstand bildete eine ölige Masse. Sie wurde mit Wasser aufgenommen und mit Benzaldehyd erschöpfend ausgeschüttelt. Bei der Behandlung des Produkts mit Äther ging Benzaldazin in Lösung, während ein großer Teil darin unlöslich war. Dieser wurde abfiltriert, getrocknet und aus heißem Alkohol umkristallisiert. Die so erhaltenen langen, weißen Nadeln erwiesen sich als völlig identisch mit Benzalbenzhydrazid.²⁾ Schmp. 204°.

0,2586 g gaben 28,5 ccm N bei 19° und 750,8 mm.

Berechnet für $C_{14}H_{17}ON_2$ (224):	Gefunden:
N 12,50	12,69 %

Das Filtrat vom Gemenge der beiden Benzalverbindungen wurde im Vakuum eingedampft, wobei ein dickes, gelbes Öl zurückblieb. Die wäßrige Lösung desselben reduzierte stark Fehlingsche Lösung, sowie ammoniakalische Silberlösung, gab aber keine Kondensationsprodukte mit Aldehyden oder Phenylsenfölen. Beim Übersättigen mit Natronlauge machte sich der charakteristische Geruch nach Piperidin bemerkbar.

¹⁾ Ber. 37, 2916 (1904).

²⁾ Curtius u. Struve, dies. Journ. [2] 50, 301 (1894).

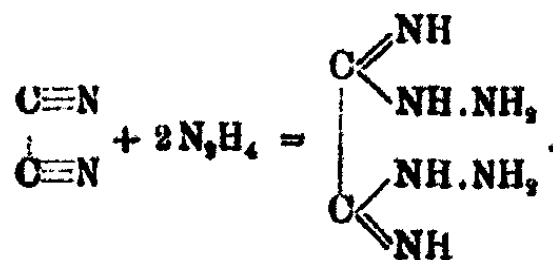
Mitteilungen aus dem chemischen Institut der
Universität Heidelberg.

139. Über das Hydrazid der Cyanessigsäure, Isonitroso-
cyanessigsäure und Nitrocyanessigsäure;

von

August Darapsky und Dietrich Hillers.¹⁾

Das Verhalten der Cyangruppe gegen Hydrazin hat zuerst Angeli²⁾ näher untersucht; durch Einwirkung von Hydrazinhydrat auf eine wäßrige Lösung von Cyangas wurde ein schön krystallisierendes Additionsprodukt, $C_2H_6N_6$, erhalten, das mit Aldehyden und Ketonen energisch reagierte. Die gleiche Substanz wurde kurz darauf auch von Curtius und Dedichen³⁾ dargestellt und Carbohydrazimin genannt; dasselbe entsteht durch Anlagerung von je 1 Mol. Hydrazin an die beiden Cyangruppen:



Curtius und Dedichen⁴⁾ haben weiter gezeigt, daß auch die Nitrile, wenn auch erst bei höherer Temperatur, mit Hydrazinhydrat zu reagieren vermögen. Die so entstehenden Produkte wurden irrthümlicherweise zuerst als Hydrazicarbimine angesprochen; Pinner⁵⁾ fand, daß dieselben zwei Wasserstoffatome weniger enthalten und identisch sind mit den von ihm auf anderem Wege dargestellten Iso-Dihydrotetrazinen, die

¹⁾ Dietrich Hillers, „Über das Hydrazid der Cyanessigsäure, Isonitrosocyanessigsäure und Nitrocyanessigsäure“. Inaug.-Diss. Heidelberg 1911. Druck von M. Zöller.

²⁾ Gazz. chim. 23, II, 101 (1898).

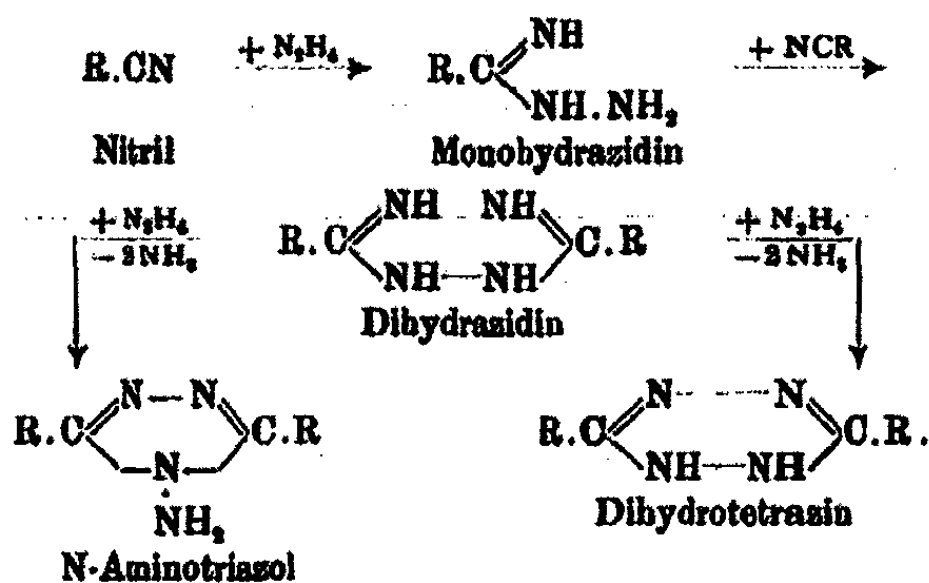
³⁾ Dies. Journ. [2] 50, 245 (1894); 52, 272 (1896).

⁴⁾ Ebenda.

⁵⁾ Ber. 27, 3274 Anm. 1 (1894).

298 Darapsky u. Hillers: Hydrazid d. Cyanessigsäure etc.

neuerdings nach dem Vorgang von Bülow¹⁾ als N-Aminotriazole betrachtet werden. Wahrscheinlich findet auch hierbei zuerst eine Anlagerung von Hydrazin an die Cyangruppe statt; das so entstehende Monohydrazidin tritt dann mit einem weiteren Molekül Nitril zu einem Dihydrazidin (Hydrazicarbimin) zusammen, welches letzteres endlich mit einem weiteren Molekül Hydrazin unter Entwicklung von 2 Mol. Ammoniak das N-Aminotriazol liefert; daneben entstehen Spuren des isomeren sechsgliedrigen Dihydrotetrazins, das nach neuesten Beobachtungen von Curtius, Darapsky und Müller²⁾ in manchen Fällen und besonders bei Anwendung von wasserfreiem Hydrazin ausschließlich erhalten wird:



Danach war zu erwarten, daß Cyanessigester als Nitrilsäureester mit Hydrazinhydrat in doppelter Weise in Reaktion treten könne, nämlich einmal mit der Carbäthoxylgruppe oder gleichzeitig auch, wie Cyan selbst oder die Nitrile, mit der Cyangruppe. v. Rothenburg³⁾ hat gezeigt, daß die Reaktion in alkoholischer Lösung nur im ersteren Sinn verläuft unter Bildung von Cyanacethydrazid, $\text{ON.OH}_2\text{.CO.NH.NH}_2$.

Das Verhalten des Cyanacethydrazids gegen salpetrige Säure war seither noch nicht untersucht worden. Durch Einwirkung von Natriumnitrit auf die konzentrierte wäßrige Lösung

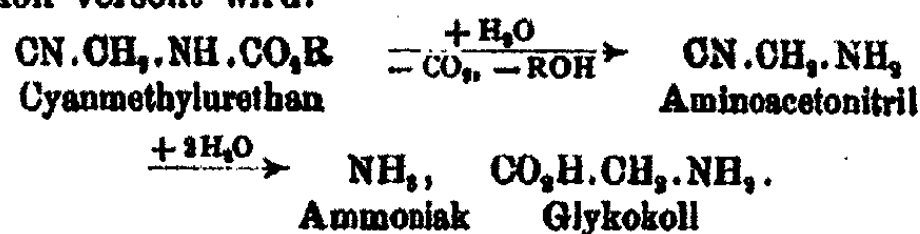
¹⁾ Ber. 39, 2618, 4106 (1906); vgl. dazu Curtius, Darapsky u. Müller, Ber. 40, 1470 (1907); Stollé, dies. Journ. [2] 75, 94, 416 (1907); Busch, Ber. 40, 2098 (1907).

²⁾ Ber. 48, 1614 (1915); vgl. auch K. A. Hofmann u. Ehrhart, Ber. 45, 2792 (1912).

³⁾ Ber. 27, 685 (1894).

des salzsauren Hydrazids erhielten wir leicht das erwartete Cyanessigsäureazid, $\text{CN} \cdot \text{OH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{N}_3$, ein schwach gelbliches, in Äther und auch in Wasser lösliches Öl, den ersten Vertreter aus der Reihe der Nitrilsäureazide. Das Azid wurde durch Umwandlung mittelst Anilin in das auf anderem Wege bereits von Haller¹⁾ und Quenda²⁾ dargestellte Cyanacetanilid charakterisiert.

Beim Erhitzen mit Alkohol lieferte Cyanessigsäureazid unter Stickstoffentwicklung das schön krystallisierende Cyanmethyleurethan. Letzteres wurde durch anhaltendes Kochen mit verdünnter Salzsäure unter Kohlensäureentwicklung und Abspaltung von Alkohol in ein Gemenge von Chlorammonium und salzsaurem Glykokoll übergeführt; bei dieser Hydrolyse dürfte als Zwischenprodukt Aminoacetonitril anzunehmen sein, das auf anderem Wege zuerst von Jay und Curtius³⁾ dargestellt und von Klages⁴⁾ näher untersucht wurde, das aber unter obigen Bedingungen sofort weiter zu Ammoniak und Glykokoll verseift wird:



Für die Darstellung des Glykokolls kommt natürlich die Synthese mit Hilfe des Azids der Cyanessigsäure nicht in Betracht, da hierfür bequemere und kürzere Wege zu Gebote stehen. Dagegen dürfte die Methode unter Anwendung der leicht zugänglichen alkylierten Cyanessigester für die Gewinnung anderer α -Aminosäuren auch praktischen Wert besitzen.⁵⁾ Ein verwandtes, durch besondere Einfachheit ausgezeichnetes Verfahren zur Darstellung von α -Aminosäuren hat neuerdings Curtius⁶⁾ angegeben. Man geht danach von Malonsäure oder Alkylmalonsäuren aus, deren Esterkaliumsalze mit Hydrazin zunächst Hydrazidkaliumsalze liefern, welche letztere mit Nitrit

¹⁾ Compt. rend. 121, 189 (1895).

²⁾ Chem. Centr. 1892, 1, S. 888.

³⁾ Ber. 27, 61 (1894).

⁴⁾ Dies. Journ. [2] 65, 188 (1902).

⁵⁾ Versuche hierüber sind im chemischen Institut der städtischen Handels-Hochschule Cöln im Gange. Darapsky.

⁶⁾ Dies. Journ. [2] 92, 78 (1915).

$\text{CO}_2\text{H}(\delta).\text{OH}_2.\text{NH}_2(\alpha)$, bereiten läßt. Hieraus würde sich dann die Gleichwertigkeit auch der vierten und letzten Valenz δ mit den drei übrigen α , β und γ ergeben.

Von einer vollständigen experimentellen Durchführung dieses Beweises wurde abgesehen, weil schon vor längerer Zeit Henry¹⁾, von ähnlichen Überlegungen ausgehend, das Nitromethan und das Acetonitril auf vier verschiedenen Wegen darstellte und stets das gleiche Produkt erzielte. In neuerer Zeit ist zudem das Vertrauen in die Beweiskraft derartiger Umwandlungen durch den häufigen Wechsel in der Konfiguration optisch aktiver Verbindungen bei der sogenannten „Waldenschen Umkehrung“ stark erschüttert worden. E. Fischer und Brieger²⁾ haben darum neuestens den Beweis für die Gleichheit der vier Verbindungseinheiten des Kohlenstoffatoms unter Auswahl solcher Reaktionen in Angriff genommen, welche ohne Substitution am zentralen Kohlenstoff und bei niedriger Temperatur verlaufen.

Von Derivaten der Isonitrosocyanessigsäure sind bisher nur der Methyl- und Äthylester³⁾, sowie das Amid⁴⁾ und Anilid⁵⁾ bekannt geworden. Unter diesen besitzt das Isonitrosocyanacetamid dadurch besonderes Interesse, daß es, wie Nef⁶⁾ zuerst gezeigt hat, identisch ist mit der sogenannten Desoxyfulminursäure, einem Umwandlungsprodukt der Knallsäure.

Zur Gewinnung des Hydrazids der Isonitrosocyanessigsäure wurde Isonitrosocyanessigsäuremethylester in alkoholischer Lösung mit Hydrazinhydrat behandelt. In der Kälte entsteht so mit der berechneten Menge Hydrazin zunächst das gelbe Diammoniumsalz des Esters; dieses liefert durch weitere Einwirkung von Hydrazin bei kurzem Erwärmen auf dem Wasserbad das in schönen, gelben Nadeln krystallisierende und in Wasser spielend lösliche Diammoniumsalz des Isonitrosocyanacethydrazids:

¹⁾ Bull. de l'acad. roy. de Belg. [8] 12, 644 (1886); 15, 338 (1888).

²⁾ Ber. 48, 1519 (1915).

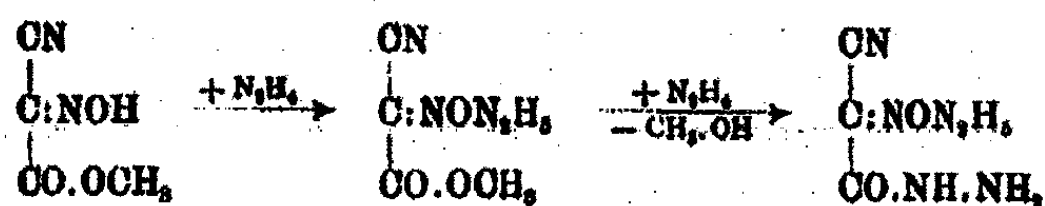
³⁾ P. Th. Müller, Ann. chim. phys. [7] 1, 504, 507 (1894); Conrad u. Schulze, Ber. 42, 735 (1909).

⁴⁾ Nef, Ann. Chem. 280, 332 (1894); Conrad u. Schulze, Ber. 42, 738 (1909).

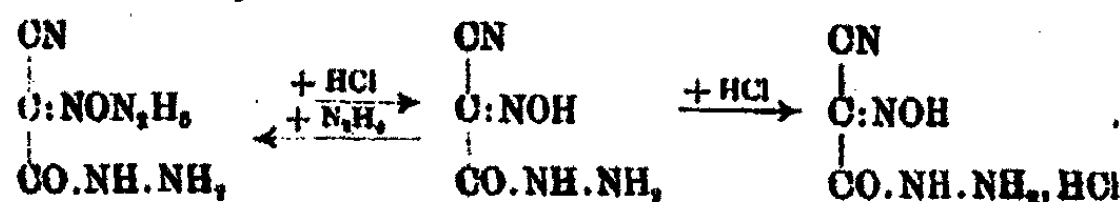
⁵⁾ Dimroth u. Dienstbach, Ber. 41, 4070 (1908).

⁶⁾ Ann. Chem. 280, 328 (1894).

302 Darapsky u. Hillers: Hydrazid d. Cyanessigsäure etc.



Durch Zerlegung in konzentrierter wässriger Lösung mit der berechneten Menge Salzsäure wurde das freie Isonitrosocyanacethydrazid in hellbraunen, silberglänzenden Blättchen erhalten; ein Überschuß an Salzsäure ist dabei sorgfältig zu vermeiden, da anderenfalls überhaupt keine Fällung eintritt. Isonitrosocyanacethydrazid besitzt nämlich infolge der gleichzeitigen Anwesenheit der sauren Isonitrosogruppe (:NOH) und des basischen Hydrazinrestes (.NH.NH₂) amphoteren Charakter; während es durch Einwirkung von Hydrazinhydrat wieder in das Diammoniumsalz zurückverwandelt wird, liefert es andererseits mit Salzsäure ein beständiges, in Wasser spielend lösliches Chlorhydrat:



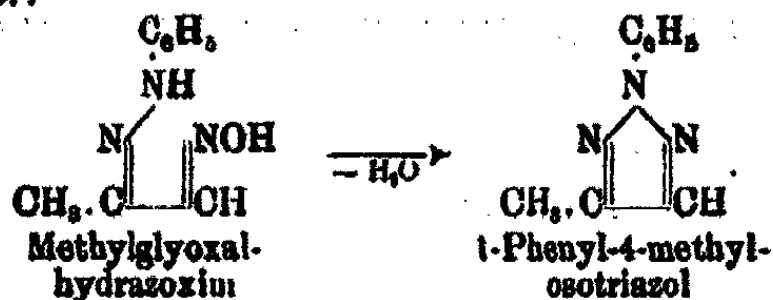
Beim Schütteln der wässrigen Lösung des Diammoniumsalzes mit Benzaldehyd entsteht ein Gemenge von Benzalisonitrosocyanacethydrazid und von Benzaldazin, das durch Behandlung mit Äther leicht getrennt werden kann. Die gleiche Benzalverbindung wurde weiter aus dem freien Hydrazid und Benzaldehyd dargestellt. Sie wird aus alkalischer Lösung beim Ansäuern auch mit überschüssiger Säure unverändert wieder abgeschieden. Zur weiteren Charakterisierung wurde Isonitrosocyanacethydrazid in die gut krystallisierende Acetonverbindung übergeführt. Diese wurde durch Erwärmen des Diammoniumsalzes mit überschüssigem Aceton gewonnen; als Nebenprodukt bildete sich hierbei das flüssige Bisdimethylazimethylen.¹⁾

v. Pechmann²⁾ hat vor längerer Zeit gezeigt, daß die Hydrazoxime oder Oximhydrazone, die sich von α -Diketoverbindungen ableiten, durch Wasserabspaltung mittels Essig-

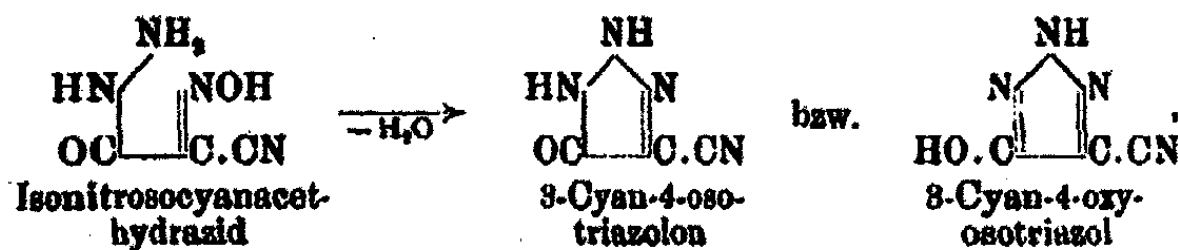
¹⁾ Curtius u. Thun, dies. Journ. [2] 44, 164 (1891).

²⁾ Ann. Chem. 262, 270 (1891).

Darapsky u. Hillers: Hydrazid d. Cyanessigsäure etc. 303
 säureanhydrid ringförmige Verbindungen der Osotriazolgruppe
 liefern, z. B.:



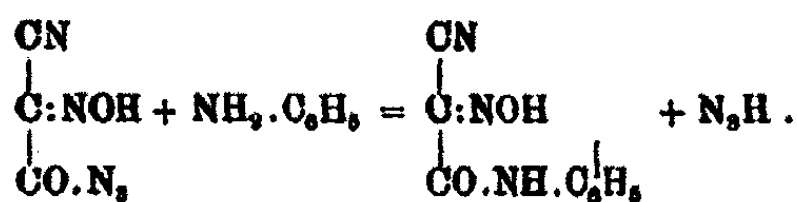
Versuche, in ähnlicher Weise aus Isonitrosocyanacethydrazid
 etwa das folgende Osotriazol zu erhalten,



hätten nicht den gewünschten Erfolg.

Durch Einwirkung von salpetriger Säure auf das Diammoniumsalz des Isonitrosocyanacethydrazids wurde Isonitrosocyanessigsäureazid dargestellt, eine feste Substanz, die beim Erhitzen mit schwachem Knall explodiert. Die Reaktion verläuft unter lebhafter Gasentwicklung, indem das abgespaltene Diammonium durch die salpetrige Säure in Stickstoffwasserstoffsäure übergeht, die zum Teil weiter zu Stickstoff, Stickoxydul und Wasser oxydiert wird.¹⁾

Zur Charakterisierung wurde das Azid mit Anilin in Isonitrosocyanacetanilid übergeführt:

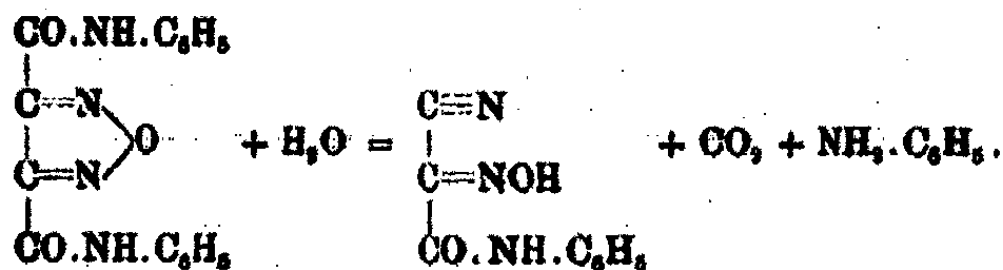


Letzteres erwies sich als identisch mit Cyanoximidoacetanilid, das Dimroth und Dienstbach²⁾ zuerst durch Erwärmen von Furzandicarbonsäureanilid mit Alkalien unter Verseifung der einen Carbanilidgruppe und Abspaltung von Kohlensäure sowie unter gleichzeitiger Öffnung des Furzaninges erhielten:

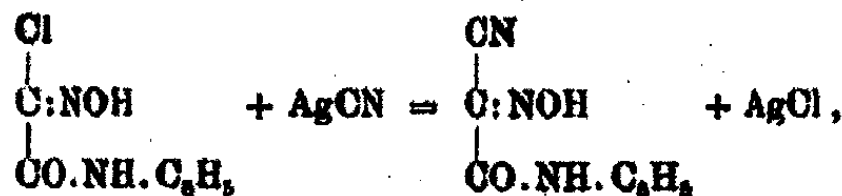
¹⁾ Thiele, Ber. 41, 2808 (1908); Sommer, Ber. 48, 1884 (1915).

²⁾ Ber. 41, 4070 (1908).

304 Darapsky u. Hillers: Hydrazid d. Cyanessigsäure etc.

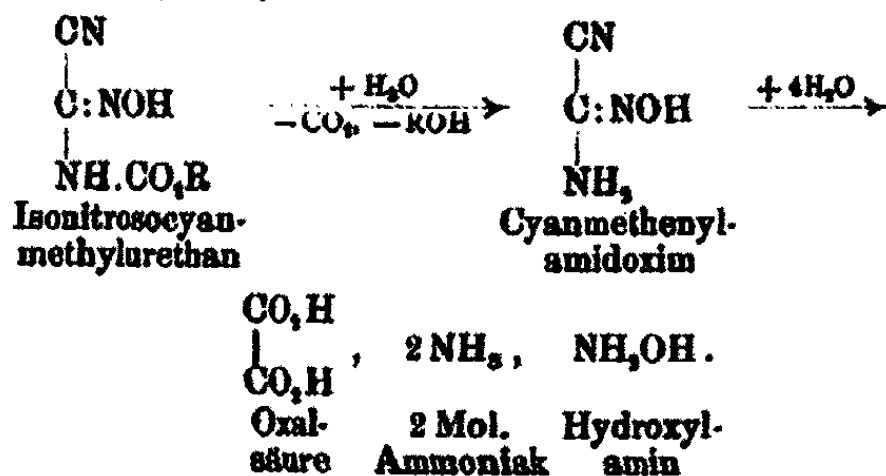


Die gleichen Autoren¹⁾ haben Cyanoximidoacetanilid noch auf einem zweiten Wege dargestellt, durch Einwirkung von Cyansilber auf Oxanilhydroxamsäurechlorid,



und weiter gefunden, daß dasselbe in zwei Formen existiert, von denen die eine gleich dem Cyanoximidoacetamid oder der Desoxyfulminursäure farblos ist, während die andere eine gelbe Farbe besitzt, welche letztere auch die Salze des Körpers aufweisen.

Durch Kochen mit Alkohol wurde Isonitrosocyanessigsäureazid unter Stickstoffentwicklung in Isonitrosocyanmethyleurethan übergeführt. Dieses gab bei der Hydrolyse neben Kohlensäure und Alkohol durch weiteren Zerfall des wohl zunächst entstehenden Cyanmethenylamidoxims Oxalsäure, Ammoniak und Hydroxylamin:



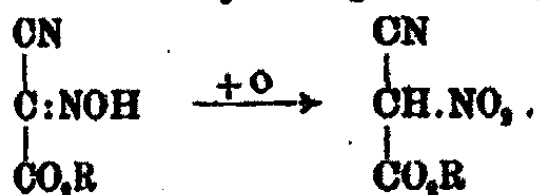
Die Einführung einer Nitrogruppe in das Molekül des Cyanessigesters haben zuerst Steinkopf und Bohrmann²⁾ versucht; es gelang ihnen aber nicht, den Ester direkt mit Salpetersäure oder nach der von Angeli³⁾ herrührenden

¹⁾ Ber. 41, 4070 (1908).

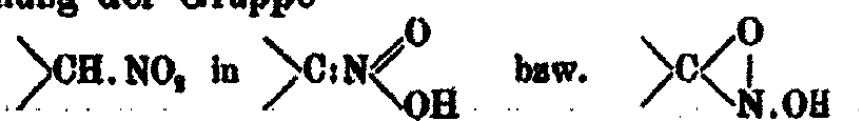
²⁾ Ber. 40, 1684 (1907).

³⁾ Gazz. chim. 26, II, 17 (1896); Chem. Zeit. 20, 176 (1896); Thiele, Ber. 33, 666 (1900); W. Wislicenus u. Endres, Ber. 35, 1755 (1902).

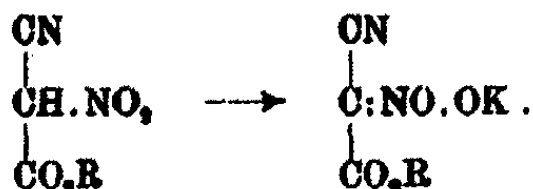
Methode — Einwirkung von Äthylnitrat bei Gegenwart von Natriumäthylat — zu nitrieren. Wie Conrad und Schulze¹⁾ gezeigt haben, wird Cyanessigester auf anderem Wege, nämlich durch Oxydation der Isonitrosoverbindung mittels Kaliumpermanganat, glatt in Nitrocyanessigester umgewandelt:



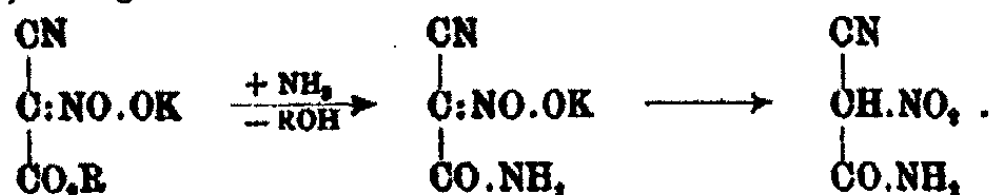
Conrad und Schulze erhielten so das Kaliumsalz des Nitrocyanessigsäureäthylesters, das entsprechend den zuerst von Michael²⁾ entwickelten und von Nef³⁾ eifrig verfochtenen Anschauungen über die Salzbildung der Nitroparaffine unter Umwandlung der Gruppe



von einem sauren Isonitrokörper, „*aci*-Nitrokörper“ nach Hantzsch⁴⁾ oder „Nitronsäure“ nach Bamberger⁵⁾, abzuleiten sein dürfte:



Kaliumnitrocyanessigester wurde dann weiter von den gleichen Autoren mittels Ammoniak in das Kaliumsalz des Nitrocyanacetamids übergeführt, das auch durch direkte Oxydation von Isonitrosocyanacetamid oder Desoxyfulminursäure entstand, und das bei der Umwandlung in das freie Nitrocyanacetamid eine Verbindung lieferte, die mit der sogenannten Fulminursäure, dem bekannten Umwandlungsprodukt der Knallsäure, völlig identisch war:



¹⁾ Ber. 42, 737 (1909).

²⁾ Dies. Journ. [2] 37, 507 (1888); Ber. 29, 1796 Anm. (1896).

³⁾ Ann. Chem. 270, 330 (1892); 280, 263, 290 (1894); Ber. 29, 1222 (1896).

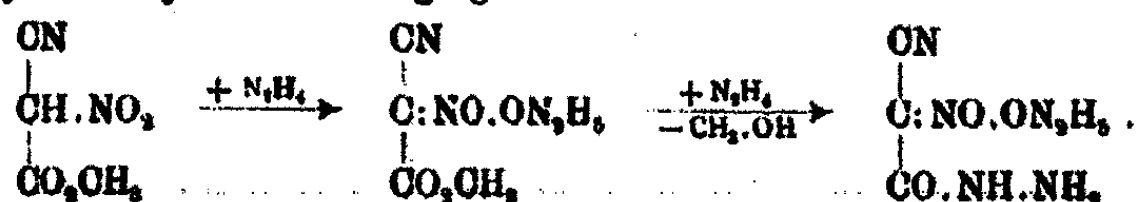
⁴⁾ Ber. 38, 998 (1905).

⁵⁾ Ber. 35, 54 (1902).

306 Darapsky u. Hillers: Hydrazid d. Cyanessigsäure etc.

Wir gewannen nach dem gleichen Verfahren das seither noch nicht beschriebene Kaliumsalz des Nitrocyanessigsäuremethylesters; dieses wurde in das schwer lösliche Silbersalz übergeführt und letzteres mit Schwefelwasserstoff zerlegt. Der so erhaltene freie Nitrocyanessigsäuremethylester, $\text{CN} \cdot \text{CH}(\text{NO}_2) \cdot \text{CO}_2\text{CH}_3$, krystallisiert aus wäßriger Lösung mit 1 Mol. Wasser in seidenglänzenden, in Wasser spielend löslichen Nadeln vom Schmp. 76° .

Mit Hydrazinhydrat lieferte Nitrocyanessigsäuremethylester zunächst das entsprechende Diammoniumsalz, das durch weitere Einwirkung von Hydrazin in das Diammoniumsalz des Nitrocyanacethydrazids überging:



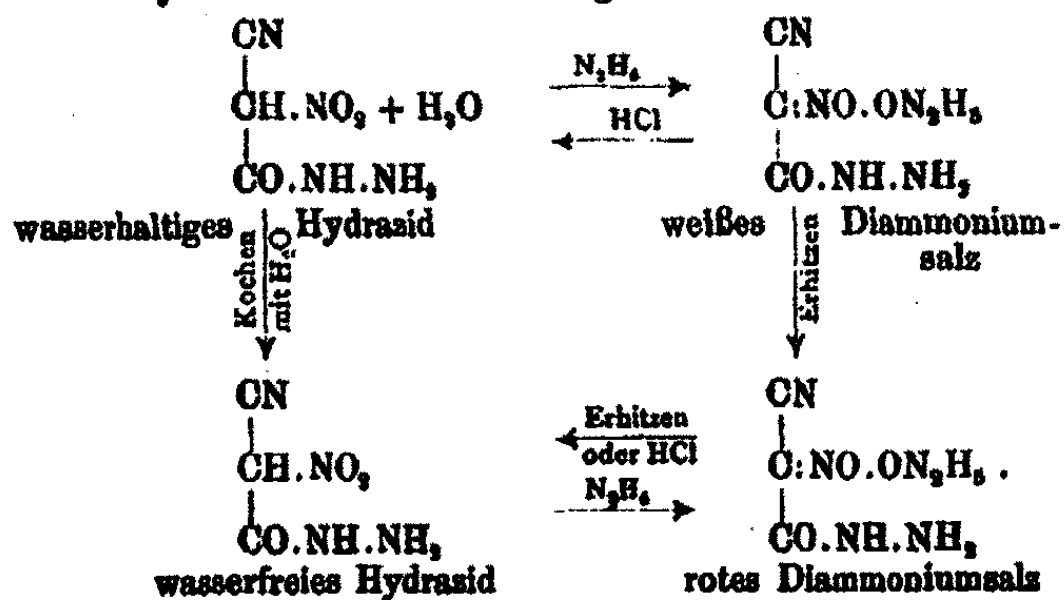
Letzteres spaltete beim Schütteln mit Benzaldehyd in verdünnter wäßriger Lösung 1 Mol. Hydrazin ab unter Bildung von Benzaldazin und von freiem Nitrocyanacethydrazid, das sich überraschenderweise unter diesen Bedingungen nicht weiter mit Benzaldehyd kondensierte.

Durch Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Kaliumnitrocyanessigester wurde das obigem Diammoniumsalz des Nitrocyanacethydrazids entsprechende Kaliumsalz erhalten; dieses gab in wäßriger Lösung auf Zusatz von verdünnter Salzsäure einen dichten, aus feinen weißen Nadeln bestehenden Niederschlag des freien Hydrazids, das ebenso auch aus dem Diammoniumsalz des Hydrazids erhalten wurde. Das so gewonnene Nitrocyanacethydrazid enthält 1 Mol. Krystallwasser und läßt sich aus warmem Wasser bei raschem Abkühlen unverändert umkrystallisieren; beim Kochen mit Wasser dagegen verliert die weiße Substanz merkwürdigerweise das Krystallwasser unter Abscheidung eines gelben, krystallinischen Niederschlages von wasserfreiem Nitrocyanacethydrazid. Die gleiche Umwandlung vollzieht sich auch beim Erhitzen des krystallwasserhaltigen Hydrazids für sich auf $110-120^\circ$.

Nitrocyanacethydrazid hat ausgesprochen sauren Charakter; die stark acidifizierende Wirkung der Nitrogruppe hat die basischen Eigenschaften des Hydrazinrestes gänzlich aufgezehrt.

Hierdurch erklärt sich wohl auch die außerordentliche Beständigkeit des Hydrazids gegen Alkalien und Säuren; man kann die Verbindung stundenlang mit Natronlauge oder verdünnter Schwefelsäure kochen, ohne daß Hydrazin abgespalten wird, erst durch anhaltendes Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure im Rohre trat teilweise Zerlegung ein. Die anwesende Nitrogruppe schützt gleichsam das Molekül gegen die Hydrolyse, indem sie durch die Aufhebung der basischen Eigenschaften des Hydrazinrestes der einwirkenden Säure gewissermaßen den Angriffspunkt wegnimmt.

Äußerst bemerkenswert ist ferner der Unterschied im Verhalten des wasserhaltigen und des wasserfreien Nitrocyanoacethydrazids bei der Salzbildung. Während ersteres durch Hydrazinhydrat in das weiße Diammoniumsalz zurückverwandelt wird, das nach dem obigen auch aus freiem Nitrocyanessigeste mit überschüssigem Hydrazin entsteht, liefert letzteres hierbei ein davon verschiedenes, schön gelbrot gefärbtes Salz; beide Salze besitzen die gleiche Zusammensetzung $\text{ON.O}(\text{NO.ON}_2\text{H}_5)\text{CO.NH.NH}_2$ und sind also miteinander isomer. Beim Erhitzen auf 120° geben beide Salze allmählich 1 Mol. Hydrazin ab unter Rückbildung des wasserfreien Hydrazids; das weiße Salz färbt sich dabei zuerst rot, indem es sich offenbar zunächst in das rote Salz verwandelt. Beim Ansäuern der wäßrigen Lösung mit verdünnter Salzsäure dagegen liefert das weiße Salz das wasserhaltige, das rote aber das wasserfreie Hydrazid; es bilden sich somit hierbei unter Hydrazinabspaltung dieselben Verbindungen wieder zurück, aus denen die isomeren Salze unter Hydrazinaufnahme hervorgehen:

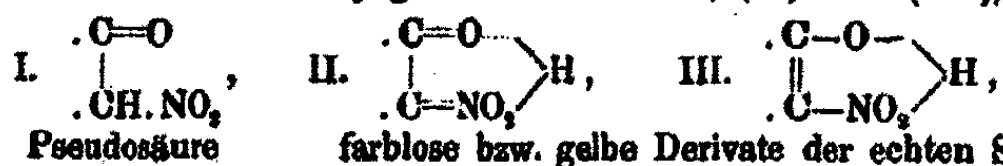


308 Darapsky u. Hillers: Hydrazid d. Cyanessigsäure etc.

Auch das gut krystallisierende Ammoniumsalz wurde in zwei verschieden gefärbten, isomeren Formen erhalten; das wasserhaltige Hydrazid wurde durch Behandlung mit wäbrigem Ammoniak in ein beinahe farbloses, das wasserfreie Hydrazid dagegen in ein rotgelbes Salz von gleicher Zusammensetzung $\text{ON} \cdot \text{O}(\text{NO} \cdot \text{ONH}_2) \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{NH}_2$ übergeführt.

Endlich entstand bei längerem Erwärmen von Kalium-nitrocyanessigsäuremethylester mit Hydrazinhydrat auf dem Wasserbade ein intensiv rot gefärbtes Produkt, das zwar nicht als solches analysiert wurde, das aber beim Ansäuern der wäbrigen Lösung mit verdünnter Salzsäure das wasserfreie Hydrazid lieferte. Das rote Produkt dürfte danach sehr wahrscheinlich als die isomere Form des weißen Nitrocyanacethydrazid-Kaliums anzusprechen sein.

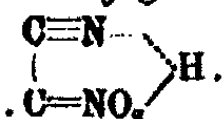
Nitrocyanacethydrazid vermag somit zwei isomere Reihen von Salzen zu bilden: farblose oder *leuko*-Salze und farbige oder *chromo*-Salze. Es gleicht hierin den in neuerer Zeit von Hantzsch in bezug auf die Salzbildung ausführlich untersuchten Nitroketonen¹⁾ und Dinitroparaffinen.²⁾ Zwar sind bisher von dem entsprechenden Amid, der sogenannten Fulminursäure, nur farblose Salze bekannt geworden, und ebenso liefert auch Nitromalonamid nur farblose Salze und Lösungen. Dagegen sind die Salze des Nitromalonsäureesters, wie Hantzsch³⁾ gezeigt hat, in festem Zustande zwar farblos, die wäbrigen Lösungen aber gelb und werden mit steigender Temperatur noch dunkler. Nach neueren Untersuchungen von Hantzsch und Voigt⁴⁾ über die Absorptionsspektren existieren vom Nitromalonsäureester neben der echten Nitroform (I) in den farblosen Salzen und in den gelben Hydraten und Ionen noch zwei valenzisomere konjugierte *aci*-Formen, (II) und (III),



Pseudosäure

farblose bzw. gelbe Derivate der echten Säure

von der Fulminursäure dagegen nur die durch stark selektive Absorption ausgezeichnete konjugierte *aci*-Nitroform:



¹⁾ Ber. 40, 1528 (1907).

²⁾ Ebenda S. 1533.

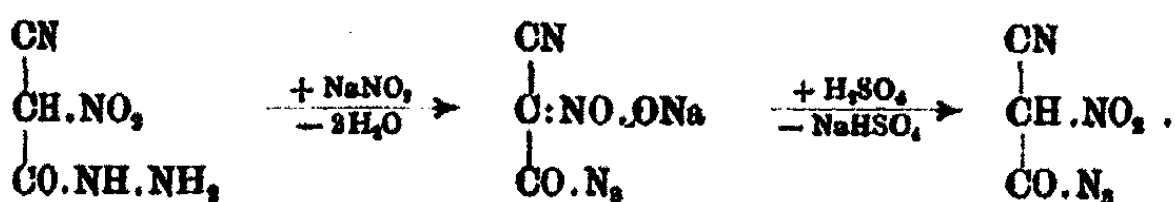
³⁾ Ebenda S. 1528.

⁴⁾ Ber. 45, 85 (1912).

Herr Dr. Voigt hat den einen von uns vor längerer Zeit gebeten, die spektroskopische Untersuchung des Nitrocyanaacethydrazids und seiner chromoisomeren Salze ihm zu überlassen und dabei nach freundlicher brieflicher Mitteilung vom 17. November 1913 sehr interessante Ergebnisse erhalten. Die Isomerie des Hydrazids steht in enger Beziehung zu der der Fulminursäure, stellt aber einen besonders komplizierten Fall dar. Näheres wird Herr Dr. Voigt nach Abschluß der Untersuchung beider Verbindungen an anderer Stelle berichten.

Wie bereits früher erwähnt, bildet sich beim Schütteln einer wäßrigen Lösung von Nitrocyanaacethydrazid-Diammonium mit Benzaldehyd neben Benzaldazin das freie Hydrazid; dagegen gelingt die Kondensation leicht durch Einwirkung von Benzaldehyd auf eine wäßrige Lösung von Nitrocyanaacethydrazid bei Gegenwart von verdünnter Salzsäure. Das so entstehende weiße Benzalnitrocyanaacethydrazid, $\text{ON.CH(NO}_2\text{).CO.NH.N:OH.C}_6\text{H}_5$, verhält sich wie eine starke Säure und scheidet sich aus der alkalischen Lösung beim Ansäuern unverändert wieder aus. Beim Erhitzen mit Wasser zeigt es ein höchst eigentümliches Verhalten; schon beim gelinden Erwärmen damit tritt starker Benzaldehydgeruch auf, und bei kurzem Kochen wird die Verbindung quantitativ in Benzaldehyd und wasserfreies Nitrocyanaacethydrazid gespalten. Die Hydrolyse vollzieht sich hierbei unter der katalytischen Einwirkung der von der Benzalverbindung selbst herrührenden H-Ionen.

In einer wäßrigen Lösung von Natriumnitrit löst sich Nitrocyanaacethydrazid leicht auf zu einer gelbroten Flüssigkeit; beim Eindampfen im Vakuum hinterbleiben schwach gelbliche, feine Nadeln des Natriumsalzes des Nitrocyanessigsäureazids. Säuert man die wäßrige Lösung dieses Natriumsalzes mit Schwefelsäure an, so entsteht das wasserlösliche, freie Nitrocyanessigsäureazid, das der sauren Lösung durch Schütteln mit Äther entzogen werden kann und beim Verdunsten des Äthers als weiße, feste, strahlig krystallinische, an der Luft zerfließliche Masse zurückbleibt:



310 Darapsky u. Hillers: Hydrazid d. Cyanessigsäure etc.

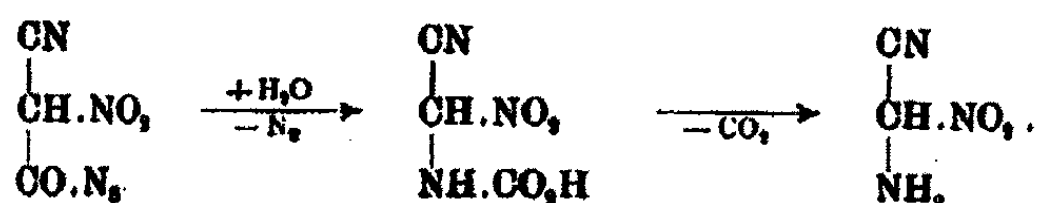
Das Natriumsalz des Azids wurde wegen seiner stark explosiven Eigenschaften nicht analysiert; das weniger explosive, freie Azid gab bei der Analyse Zahlen, die auf den Gehalt von 1 Mol. Krystallwasser schließen lassen. Mit Anilin lieferte Nitrocyanessigsäureazid unter Anlagerung einfach das entsprechende, in Wasser spielend lösliche Anilinsalz, das gleich dem Azid selbst ein Molekül Wasser zu enthalten scheint; auf die Azidgruppe wirkt hierbei das Anilin nicht unter Anilidbildung ein.

Beim Kochen des Nitrocyanessigsäureazids mit absolutem Alkohol trat lebhaft Stickstoffentwicklung auf; es gelang aber nicht, aus dem beim Eindampfen der gelbrotten alkoholischen Lösung erhaltenen Rückstand durch Umkrystallisieren das erwartete Nitrocyanmethylethan, $\text{ON.CH(NO}_2\text{).NH.CO}_2\text{O}_2\text{H}_6$, in reinem Zustand zu isolieren. Der Rückstand lieferte beim Kochen mit verdünnter Salzsäure am Rückflußkühler Kohlensäure; die salzsaure Lösung enthielt reichliche Mengen Chlorammonium und Blausäure. Die Bildung von Blausäure läßt darauf schließen, daß das zunächst unter Kohlensäureabspaltung entstehende Amin, $\text{ON.CH(NO}_2\text{).NH}_2$, sofort weiter hydrolysiert wird.

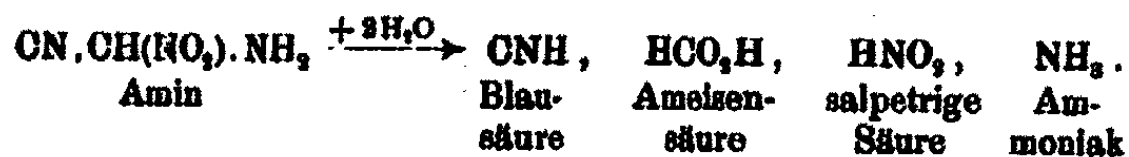
Eingehend untersucht wurde die Art dieses Zerfalls bei der Zersetzung des Nitrocyanessigsäureazids mit Wasser. Hierbei entwickelten sich keinerlei Stickstoffwasserstoffsäure, aber reichliche Mengen Stickstoff, Kohlensäure und Blausäure. Die erhaltene Menge Stickstoff war scheinbar größer, als dem erwarteten Austritt von 1 Mol. Stickstoff entspricht; die nähere Untersuchung ergab, daß das Gas beträchtliche Mengen Kohlenoxyd enthielt. Bei einer anderen Versuchsreihe wurde das Azid am absteigenden Kühler mit Wasser gekocht und einerseits die überdestillierende Blausäure als Cyansilber, andererseits die entwickelte Kohlensäure durch Absorption mit Natronkalk quantitativ bestimmt; dabei wurde gefunden, daß die Blausäure nicht als solche, sondern in Form ihres Ammonsalzes übergeht, und zwar wurde ungefähr die Hälfte der für die Abspaltung von 1 Mol. Blausäure berechneten Menge erhalten, die Menge der gebildeten Kohlensäure war umgekehrt größer, als dem Austritt von 1 Mol. entspricht. Die rückständige, gelbrote Lösung hinterließ nach dem Abfiltrieren

von Spuren einer ausgeschiedenen schwer löslichen Substanz beim Eindampfen im Vakuum eine klebrige, hygroskopische Masse, deren Gewicht ungefähr $\frac{1}{4}$ von dem des angewandten Azids betrug. Die wäßrige neutral reagierende Lösung dieses Rückstandes gab mit Natronlauge schon in Kälte Ammoniak, enthielt also Ammonsalz. Die Flüssigkeit nahm dabei eine dunkelrote Färbung an, die beim Ansäuern einem schönen Hellgelb Platz machte; beim Kochen der verdünnten schwefelsauren Lösung gingen weder Blausäure noch Ameisensäure über.

Ein vollkommen klares Bild über den Verlauf der Zersetzung läßt sich aus diesen Beobachtungen nicht gewinnen; sehr wahrscheinlich spielen sich dabei mehrere Reaktionen nebeneinander ab. Das Azid dürfte mit Wasser unter Stickstoffentwicklung zunächst eine unbeständige Carbaminsäure liefern, die sofort unter Austritt von Kohlensäure in das entsprechende Amin übergeht:



Dieses Amin enthält neben der positiven Aminogruppe an demselben Kohlenstoffatom zwei stark negative Radikale, eine Cyan- und eine Nitrogruppe; eine derartige Anhäufung entgegengesetzter Radikale ist aber bekanntlich sehr labil. Das Amin wird somit sofort unter Wasseraufnahme weiter gespalten, indem die Aminogruppe als Ammoniak, die Cyan- und die Nitrogruppe bezüglich als Blausäure und salpetrige Säure von dem mittleren Kohlenstoffatom sich ablösen, wodurch dieses in Ameisensäure übergeht:



Letztere wird wiederum nicht als solche, sondern in Form ihres Anhydrids, des Kohlenoxyds, erhalten, teilweise aber auch durch die salpetrige Säure zu Kohlensäure oxydiert, während die Blausäure zusammen mit dem gebildeten Ammoniak als Ammonsalz sich verflüchtigt.

312 Darapsky u. Hillers: Hydrazid d. Cyanessigsäure etc.

Die im folgenden näher beschriebenen Hydrazide der Cyanessigsäure, Isonitrosocyanessigsäure und Nitrocyanessigsäure bilden ihren basischen Eigenschaften nach eine absteigende, dem sauren Charakter nach eine aufsteigende Reihe.

Was zunächst die basischen Eigenschaften betrifft, so kommen dieselben bei den Hydraziden der Cyan- und Isonitrosocyanessigsäure vor allem in der leichten Bildung beständiger Chlorhydrate zum Ausdruck; demgegenüber vermag Nitrocyanessigsäure kein salzsaures Salz mehr zu liefern.

Daß das Cyanacethydrazid¹⁾ auch saure Eigenschaften besitzt, war seither nicht bekannt; wie wir fanden, löst sich dasselbe in Natronlauge leichter als in Wasser, ferner wird die in Wasser unlösliche Benzalverbindung von Alkalien spielend aufgenommen und aus dieser Lösung durch Säuren unverändert wieder abgeschieden. Der schwach saure Charakter beruht in diesem Falle auf der vorhandenen „sauren Methylengruppe“. Derselbe erfährt durch den Eintritt der Isonitrosogruppe beträchtliche Steigerung; während Cyanacethydrazid mit Hydrazinhydrat nicht mehr unter Salzbildung reagiert, liefert Isonitrosocyanacethydrazid damit ein wohl charakterisiertes Diammoniumsalz. Mit dem Ersatz der Nitroso- durch die Nitrogruppe nimmt der saure Charakter auf Kosten der basischen Eigenschaften derart zu, daß letztere gänzlich verloren gehen. Besonders charakteristisch in dieser Hinsicht ist ein Vergleich der drei Azide in bezug auf ihr Verhalten gegen das schwach basische Anilin; die Azide der Cyan- und Isonitrosocyanessigsäure werden dabei in die Anilide übergeführt, Nitrocyanessigsäureazid dagegen unter Erhaltung der Azidgruppe in sein Anilinsalz umgewandelt.

Für die sorgfältige Ausführung mehrerer ergänzender Versuche sagen wir auch an dieser Stelle Herrn Dr. Carl Eyer besten Dank.

¹⁾ v. Rothenburg, Ber. 27, 687 (1894).

Experimentelles.

I. Das Hydrazid der Cyanessigsäure.

Cyanacet-hydrazid, $\text{ON.OH}_2.\text{CO.NH.NH}_2$.

Zur Darstellung verfahren wir nach den Angaben von v. Rothenburg¹⁾, nur gingen wir dabei statt von dem Äthyl- von dem Methylester aus.

99 g Cyanessigsäuremethylester (1000 MM.)²⁾, der von Kahlbaum bezogen war, wurden in der fünffachen Menge absoluten Alkohols gelöst, mit 60 g Hydrazinhydrat (1200 MM.) versetzt und die Mischung 1 Stunde lang auf dem Wasserbad am Rückflußkühler gekocht; beim Erkalten schied sich reines Cyanacethydrazid ab vom Schmp. 114,5–115° und den übrigen angegebenen Eigenschaften in zentimetergroßen, herrlich ausgebildeten, farblosen Prismen und fast quantitativer Ausbeute.

Salzsaures Cyanacet-hydrazid. 25 g Cyanacethydrazid (250 MM.) wurden in der zehnfachen Menge warmem absoluten Alkohol gelöst und überschüssige ätherische Salzsäure hinzugefügt; dabei entstand sofort ein weißer, feinkristallinischer Niederschlag. Dieser wurde nach halbstündigem Stehen der Mischung in Eiswasser abgesaugt, zuerst mit absolutem Alkohol, dann mit Äther ausgewaschen und im Vakuum über Kali und Schwefelsäure getrocknet. Ausbeute: 28 g entsprechend 83%. Das Salz ist in kaltem Wasser spielend löslich und schmilzt bei 145°.

0,1680 g gaben 44,6 ccm N bei 14° und 769 mm.

0,2008 g gaben 0,2115 g AgCl.

Berechnet für $\text{C}_2\text{H}_5\text{ON}_2\text{Cl}$ (135,5):		Gefunden:
N	81,00	81,18 %
Cl	26,20	26,08 „

Cyanessigsäure-azid, $\text{ON.OH}_2.\text{CO.N}_3$.

Eine Lösung von 6,8 g salzsaurem Cyanacethydrazid (50 MM.) in 10 ccm Wasser wurde mit 20 ccm Äther überschichtet und unter guter Kühlung in einer Kältemischung nach und nach 8,45 g Natriumnitrit (50 MM.) in konzentrierter

¹⁾ Ber. 27, 687 (1894).

²⁾ MM. = Milligramm-Molekulargewicht oder Millimol.

314 Darapsky u. Hillers: Hydrazid d. Cyanessigsäure etc.

wässriger Lösung hinzugegeben; dabei trat lebhafte Gasentwicklung ein. Der Äther wurde darauf im Scheidetrichter von der wässrigen Flüssigkeit getrennt und letztere noch zweimal mit frischem Äther ausgeschüttelt. Die vereinigten ätherischen Auszüge wurden durch ein trockenes Filter filtriert. Beim Verdunsten des Äthers im Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur hinterblieb Cyanessigsäureazid als schwach gelbliches, leicht explosives Öl von äußerst stechendem Geruch.

Umwandlung in Cyanacet-anilid. Die ätherische Lösung des Azids wurde mit überschüssigem Anilin versetzt; nach kurzem Stehen schied sich plötzlich unter heftigem Aufkochen ein fester, weißer Niederschlag ab. Dieser krystallisierte aus warmem Alkohol beim Erkalten in weißen Blättchen, die bei $198,5-200^{\circ}$ schmolzen. Die Verbindung erwies sich als identisch mit Cyanacetanilid, das auf anderem Wege bereits von Haller¹⁾ und Quenda²⁾ dargestellt worden ist.

Cyanmethyl-urethan, $\text{CN} \cdot \text{OH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO}_2 \text{C}_2\text{H}_5$.

Das nach dem obigen aus 6,8 g salzsaurem Cyanacetylhydrazid (50 MM.) erhaltene Cyanessigsäureazid wurde in 84 ccm absolutem Alkohol gelöst und die alkoholische Lösung am Rückflußkühler auf dem Wasserbad zum Sieden erhitzt. Die anfangs äußerst lebhafte Stickstoffentwicklung war nach einstündigem Kochen so gut wie beendet. Die hellbraune alkoholische Lösung wurde darauf zuerst unter gewöhnlichem Druck bis zur Hälfte abdestilliert und schließlich im Vakuumexsiccator über konzentrierter Schwefelsäure völlig eingedunstet. Das zurückbleibende Öl erstarrte allmählich zu einer schwach bräunlichen, strahlig krystallinischen Masse. Letztere wurde auf Ton abgepreßt und aus viel siedendem Ligroin umkrystallisiert; aus der wieder erkalteten Lösung schieden sich beim Stehen weiße, äußerst leichte, seidenglänzende Nadeln ab, während die Mutterlauge beim langsamen Verdunsten eine weitere Menge der gleichen Substanz lieferte in herrlich ausgebildeten, zentimeterlangen, dünnen Prismen. Zur Analyse wurde die Verbindung im Vakuum über Paraffin getrocknet.

¹⁾ Compt. rend. 121, 189 (1895).

²⁾ Chem. Centr. 1892, I, S. 888.

Darapsky u. Hillers: Hydrazid d. Cyanessigsäure etc. 315

0,1657 g gaben 0,2840 g CO₂ und 0,0946 g H₂O.

0,1259 g gaben 24,2 ccm N bei 11° und 766 mm.

Berechnet für C ₃ H ₅ O ₂ N ₂ (128):		Gefunden:
C	46,87	46,74 %
H	8,25	8,88 „
N	21,88	22,07 „

Cyanmethyurethan schmilzt bei 145° und ist in Alkohol schon in der Kälte äußerst leicht löslich; von warmem Ligroin wird die Substanz ziemlich schwer aufgenommen, scheidet sich aber beim Erkalten größtenteils wieder ab.

Hydrolyse von Cyanmethyl-urethan.

(Bildung von Ammoniak und Glykokoll.)

18 g Cyanmethyurethan (Robprodukt; 17,92 g entsprechen 140 MM.) wurden mit 250 ccm verdünnter 20prozent. Salzsäure (1400 MM. HCl) längere Zeit am Rückflußkühler gekocht. Nach 24stündigem Kochen war die Kohlensäureentwicklung so gut wie beendet. Die salzsaure Lösung wurde auf dem Wasserbad zur Trockne eingedampft und der weiße, krystallinische Rückstand durch längeres Stehen im Vakuum über Kali und Schwefelsäure von den letzten Spuren Salzsäure und Wasser befreit; seine Menge betrug 18 g.

Eine Probe des Rückstandes zeigte beim Übergießen mit Natronlauge schon in der Kälte deutlichen Geruch nach Ammoniak. Der Rückstand enthielt somit Chlorammonium. Zum Nachweis des außerdem darin vorhandenen salzsauren Glykokolls wurde das gesamte Produkt mit einer Mischung von 80 ccm kalt gesättigter absolut-alkoholischer Salzsäure und dem gleichen Volumen absoluten Alkohols 1 Stunde lang auf dem Wasserbad am Rückflußkühler gekocht und der ungelöst bleibende Anteil heiß filtriert. Letzterer sublimierte beim Erhitzen unzersetzt und besaß alle Eigenschaften von reinem Salmiak. Das Filtrat erstarrte beim Erkalten zu einer dichten Masse weißer, seidenglänzender Nadeln; durch Einengen der Mutterlauge im Vakuum wurde eine weitere Menge der gleichen Substanz gewonnen. Die Gesamtausbeute betrug 7,4 g, entsprechend 38%. Die erhaltene Verbindung erwies sich als völlig identisch mit auf anderem Wege dargestelltem Glykokolläthylesterchlorhydrat¹⁾. Die Substanz zeigte

¹⁾ Curtius, dies. Journ. [2] 37, 160 (1888).

316 Darapsky u. Hillers: Hydrazid d. Cyanessigsäure etc.

den angegebenen Schmp. 144°. Zur Analyse wurde dieselbe nochmals aus wenig absolutem Alkohol umkrystallisiert und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

0,1978 g gaben 11,7 ccm N bei 19° und 740 mm.

Berechnet für $C_4H_{10}O_2NCl$ (189,5): Gefunden:
N 10,04 10,20 %.

Zur weiteren Charakterisierung wurde der gewonnene salzsaure Glykokolläthylester in Diazoessigsäureäthylester¹⁾ übergeführt und aus letzterem Bisdiazoessigsäure (N-Di-hydro-1,2,4,5-tetrazin-3,6-dicarbonensäure)²⁾ (Schmp. 156° unter lebhafter Zersetzung) dargestellt. Diese endlich färbte sich beim Betupfen mit konzentrierter Salpetersäure sofort rot infolge Oxydation zu 1,2,4,5-Tetrazin-3,6-dicarbonensäure und lieferte beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure unter Entwicklung von Kohlensäure nach dem Erkalten derbe, glasglänzende Prismen von Hydrazinsulfat vom Schmelzpunkt 254°.

II. Das Hydrazid der Isonitrosocyanessigsäure.

Diammoniumsalz des Isonitroso-cyanessigsäuremethylesters, $ON.O(NON_2H_5).CO_2CH_3$.

1,28 g Isonitrosocyanessigsäuremethylester (10 MM.) vom Schmp. 123°, der aus Cyanessigsäuremethylester nach der Vorschrift von Conrad und Schulze³⁾ dargestellt war, wurden in der doppelten Gewichtsmenge absolutem Alkohol gelöst; auf Zusatz der berechneten Menge Hydrazinhydrat (0,5 g = 10 MM.) fiel das Diammoniumsalz als gelber, krystallinischer Niederschlag aus. Letzterer wurde nach kurzem Stehen abgesaugt, mit Alkohol ausgewaschen und im Vakuum getrocknet. Das Salz ist in Wasser spielend löslich, unlöslich in Äther, sehr schwer in kaltem absolutem Alkohol, leichter beim Erwärmen. Beim Erhitzen im Schmelzröhrchen sintert es bereits bei 78° zusammen, zersetzt sich aber völlig erst gegen 100°. Das Rohprodukt lieferte bei der Analyse nachstehende Zahlen:

¹⁾ Curtius, dies. Journ. [2] 38, 396 (1898).

²⁾ Curtius u. Lang, dies. Journ. [2] 38, 581 (1898); Curtius, Darapsky u. Müller, Ber. 41, 3161 (1908).

³⁾ Ber. 42, 736 (1909).

Darapsky u. Hillers: Hydrazid d. Cyanessigsäure etc. 317

0,1558 g gaben 48 ccm N bei 18° und 754 mm.

Berechnet für $C_6H_8O_2N_4$ (160):		Gefunden:
N	85,00	85,14 %

Die wäßrige Lösung der Substanz gab beim Schütteln mit Benzaldehyd einen gelben, flockigen Niederschlag; dieser war in Äther klar löslich und bestand somit aus reinem Benzaldazin.

Diammoniumsalz des Isonitroso-cyanacet-hydrazids,
 $ON.C(:NON_2H_6).CO.NH.NH_2$.

2,4 g Diammoniumsalz des Isonitrosoesters (15 MM.) wurden mit 10 ccm absolutem Alkohol versetzt, 0,75 g Hydrazinhydrat (15 MM.) zugefügt und das Gemisch kurze Zeit auf dem Wasserbade erhitzt. Nach dem Erkalten wurde der entstandene gelbe Niederschlag abfiltriert, mit absolutem Alkohol und Äther ausgewaschen und aus heißem verdünntem Alkohol umkrystallisiert; beim Abkühlen schied sich das Diammoniumsalz des Isonitrosocyanacethydrazids aus in Form schöner, gelber Nadeln vom Zersetzungspunkt 185°.

0,2150 g gaben 0,1766 g CO_2 und 0,0976 g H_2O .

0,1089 g gaben 49,8 ccm N bei 18° und 758 mm.

Berechnet für $C_6H_8O_2N_6$ (160):		Gefunden:
C	22,50	22,40 %
H	5,00	5,08 „
N	52,50	52,44 „

Das Salz gibt in wäßriger Lösung mit Eisenvitriol eine tiefe Violettfärbung, die auf Zusatz von Natronlauge bestehen bleibt. Dieses Verhalten erinnert an eine ähnliche Reaktion des Natriumsalzes des Isonitrosocyanacetamids (desoxyfulminursaures Natrium); die wäßrige Lösung des letzteren färbt sich nämlich nach Conrad und Schulze¹⁾ mit Eisenvitriol zunächst rot, auf Zusatz eines Tropfens verdünnter Natronlauge entsteht ein tief blauer Niederschlag, der sich in viel Wasser mit intensiv königsblauer Farbe löst.

Silbersalz. 4,8 g obigen Diammoniumsalzes (80 MM.) wurden in Wasser gelöst und mit einer wäßrigen Lösung von etwas weniger als der berechneten Menge Silbernitrat (5 g) versetzt; dabei schied sich ein dicker, brauner Niederschlag

¹⁾ Ber. 42, 788 (1909).

318 Darapsky u. Hillers: Hydrazid d. Cyanessigsäure etc.

aus, der abgesaugt und mit kaltem Wasser ausgewaschen wurde; die Ausbeute betrug 7 g und war somit quantitativ. Das Silbersalz zersetzt sich mit Wasser schon bei gelindem Erwärmen sehr schnell unter Schwarzfärbung.

0,3300 g gaben beim Glühen 0,1527 g Ag.

Berechnet für $C_2H_2O_2N_2Ag$ (235):	Gefunden:
Ag 45,96	46,27 %

Das Bleisalz wurde in gleicher Weise durch Fällung von 4,8 g Diammoniumsalz (80 MM.) mit 5,68 g Bleiacetat (15 MM.) in wässriger Lösung als schwer löslicher Niederschlag von hellbrauner Farbe erhalten.

Isonitroso-cyanacet-hydrazid,
 $ON.C(:NOH).CO.NH.NH_2$.

Versuche, das freie Isonitrosocyanacethydrazid durch Zerlegung des Silbersalzes mittels Schwefelwasserstoff darzustellen, führten zu keinem Ergebnis; auch aus dem beständigeren Bleisalz gelang es auf diesem Wege nicht, das reine Hydrazid zu erhalten. Letzteres wurde aber leicht aus dem ursprünglichen Diammoniumsalz folgendermaßen gewonnen:

1,6 g Diammoniumsalz (10 MM.) wurden in konzentrierter wässriger Lösung unter Kühlung mit Eis mit der berechneten Menge konzentrierter Salzsäure versetzt; dabei fiel ein hell lachsfarbiger, aus glänzenden Blättchen bestehender Niederschlag aus. Dieser wurde abgesaugt und mehrere Mal mit absolutem Alkohol ausgewaschen; seine Menge betrug 1 g, entsprechend 60%. Zur Analyse wurde die Substanz aus heißem absolutem Alkohol umkrystallisiert; beim Erkalten schieden sich bräunliche, glänzende Blättchen ab, die scharf bei 166° unter lebhafter Zersetzung schmolzen.

0,1858 g gaben 0,1940 g CO_2 und 0,0496 g H_2O .
0,0858 g gaben 88 ccm N bei 19° und 752 mm.

Berechnet für $C_2H_2O_2N_2$ (128):	Gefunden:
C 28,12	28,48 %
H 3,18	2,68 "
N 48,75	48,80 "

1,28 g Hydrazid (10 MM.) wurden in warmem absolutem Alkohol gelöst und mit der berechneten Menge Hydrazinhydrat (0,5 g) kurze Zeit auf dem Wasserbad erhitzt; die so

Darapsky u. Hillers: Hydrazid d. Cyanessigsäure etc. 319

erhaltene gelbe Substanz besaß alle Eigenschaften des ursprünglichen Diammoniumsalzes. Das Rohprodukt zeigte den Schmp. 182°; durch Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol wurden schöne, gelbe Nadeln erhalten, die nunmehr scharf bei 185° schmolzen.

Salzsaures Isonitroso-cyanacet-hydrazid. 1,28 g Hydrazid (10 MM.) wurden in 5 ccm Wasser suspendiert und unter guter Kühlung im Kältegemisch Salzsäuregas bis zur Sättigung eingeleitet. Die Substanz löste sich dabei zunächst auf, alsdann schied sich das salzsaure Hydrazid als hellgelber, krystallinischer Niederschlag ab. Letzterer wurde auf einem gehärteten Filter abgesaugt und im Vakuum über Kali getrocknet. Ausbeute: 0,9 g, entsprechend 55%.

0,0940 g gaben 28,1 ccm N bei 18° und 758 mm.

0,1567 g gaben nach Carius 0,1869 g AgCl.

Berechnet für $C_2H_3O_2N_2Cl$ (164,5):		Gefunden:
N	34,15	34,05 %
Cl	21,62	21,60 „

Das Salz ist in Wasser sowie in Alkohol schon in der Kälte spielend löslich, in Äther dagegen fast unlöslich. Beim Erhitzen im Schmelzröhrchen färbt sich die Substanz zunächst rot, dann allmählich dunkel und zersetzt sich plötzlich bei 204°.

Benzal-isonitroso-cyanacet-hydrazid,
 $CN.O(:NOH).CO.NH.N:CH.O_6H_5.$

a) Aus Isonitroso-cyanacet-hydrazid-Diammonium.

Eine Lösung von 1,6 g Diammoniumsalz (10 MM.) in 32 ccm Wasser wurde unter Schütteln tropfenweise mit 3,18 g Benzaldehyd (30 MM.) versetzt. Das ausgeschiedene, gelbe Produkt wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen, im Vakuum getrocknet und mit Äther ausgezogen. Beim Eindunsten der ätherischen Lösung hinterblieb Benzaldazin, das nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol den angegebenen Schmp. 93° zeigte. Der in Äther unlösliche Rückstand wurde in warmem verdünntem Alkohol gelöst; beim Erkalten schied sich reines Benzalisonitrosocyanacethydrazid aus in weißlich gelben, zu Büscheln vereinigten Nadeln. Zersetzungspunkt 148°.

0,1481 g gaben 0,3020 g CO_2 und 0,0540 g H_2O .

0,1079 g gaben 25,2 ccm N bei 25° und 757 mm.

320 Darapsky u. Hillers: Hydrazid d. Cyanessigsäure etc.

Berechnet für $C_{10}H_8O_2N_4$ (216):		Gefunden:
O	55,56	55,61 %
H	8,70	4,08 "
N	25,98	26,08 "

Die Substanz wird von verdünnten Alkalien spielend aufgenommen und scheidet sich beim Ansäuern der gelben alkalischen Lösung als hellgelber, voluminöser Niederschlag unverändert wieder ab.

b) Aus Isonitroso-cyanacet-hydrazid.

Das Hydrazid wurde in Wasser gelöst und mit der berechneten Menge Benzaldehyd geschüttelt; der gebildete Niederschlag wurde abfiltriert und aus verdünntem Alkohol umkristallisiert. Die so erhaltenen schwach gelben Blättchen waren dem Aussehen nach von den nach a) dargestellten Nadeln verschieden, zeigten aber gleichen Zersetzungspunkt (148°) und gleiche Zusammensetzung.

0,0689 g gaben 12,8 ccm N bei 16° und 748 mm.

Berechnet für $C_{11}H_8O_2N_4$ (216):		Gefunden:
N	25,98	26,08 %

Aceton-isonitroso-cyanacet-hydrazid,
 $ON.C(:NOH).CO.NH.N:C(OH)_2$.

Isonitrosocyanacethydrazid-Diammonium wurde mit überschüssigem Aceton versetzt. Unter lebhafter Erwärmung löste sich das Salz zunächst auf; nach einiger Zeit schieden sich hellgelbe, körnige Krystalle aus. Diese wurden abgesaugt, mit Äther gewaschen und im Vakuum getrocknet. Das Rohprodukt schmolz bei 205° und wurde direkt der Analyse unterworfen.

0,1204 g gaben 0,1895 g CO_2 und 0,0524 g H_2O .
 0,1484 g gaben 48,5 ccm N bei 15° und 740 mm.

Berechnet für $C_8H_8O_7N_4$ (168):		Gefunden:
C	42,86	42,98 %
H	4,76	4,87 "
N	38,38	38,24 "

Das Filtrat hinterließ beim Eindunsten einen gelben, öligen Rückstand von eigentümlich scharfem, an Coniin erinnernden Geruch; derselbe enthielt jedenfalls Bisdimethylazimethy-

len¹⁾, das durch Einwirkung von Aceton auf das Diammonium des angewandten Hydrazinsalzes entstanden war.

Acetonisonitrosocyanacethydrizid läßt sich aus viel kochendem Alkohol oder Aceton unzersetzt umkrystallisieren; die so erhaltenen gelben, kompakten Krystalle zeigten unter dem Mikroskop prismatische Form und besaßen den gleichen Schmelzpunkt 205° wie das Rohprodukt.

Isonitroso-cyanessigsäure-azid, $CN.O(:NOH).CO.N_3$.

8,2 g Diammoniumsalz des Isonitrosocyanacethydrizids (20 MM.) wurden in wenig Wasser gelöst, mit einer gleichfalls konzentrierten Lösung von 2,8 g Natriumnitrit (40 MM.) vermischt, mit Äther überschichtet und unter guter Kühlung in einer Kältemischung und fortwährendem Umschütteln allmählich 7,8 ccm verdünnte Salzsäure vom spez. Gewicht 1,10 (40 MM. HCl) hinzugefügt. Jeder einfallende Tropfen Salzsäure erzeugte stürmische Stickstoffentwicklung. Die gelbe ätherische Lösung wurde im Scheidetrichter von der wäßrigen Flüssigkeit getrennt und letztere nochmals mit Äther ausgeschüttelt. Die vereinigten ätherischen Auszüge wurden durch ein trockenes Filter filtriert und im Vakuumexsiccator in einer geräumigen Schale eingedunstet. Das zunächst entstehende Öl erstarrte rasch zu einer schwach gelben, strahlig krystallinischen Masse. Die Ausbeute an Azid betrug 2,2 g, entsprechend 79% der Theorie. Das Rohprodukt lieferte bei der Analyse folgende Zahlen:

0,0851 g gaben 36,6 ccm N bei 21° und 740 mm.

Berechnet für $C_2H_3O_2N_3$ (189):	Gefunden:
N 50,38	47,87 %.

Isonitrosocyanessigsäureazid ist in Äther, Alkohol und Aceton leicht löslich; auf dem Spatel erhitzt, explodiert es mit schwachem Knall. Beim Erwärmen mit Natronlauge wird Stickstoffnatrium abgespalten.

Umwandlung in Isonitroso-cyanacet-anilid. Die ätherische Lösung von 1,4 g Isonitrosocyanessigsäureazid (10 MM.) wurde mit 0,9 g frisch destilliertem Anilin vermischt. Nach zweitägigem Stehen wurde der ausgeschiedene krystal-

¹⁾ Curtius u. Thun, dies. Journ. [8] 44, 164 (1891).

322 Darapsky u. Hillers: Hydrazid d. Cyanessigsäure etc.

linische Körper abgesaugt, mit Äther gewaschen und in heißem Wasser gelöst; beim Erkalten der wäßrigen Lösung fielen rein gelbe Prismen aus. Zur Analyse wurde die Substanz im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

0,1185 g gaben 22,4 ccm N bei 19° und 756 mm.

Berechnet für $C_6H_7O_2N_2$ (139):	Gefunden:
N 22,22	22,46 %

Die Verbindung schmolz bei 218—220° unter Gasentwicklung und zeigte auch alle übrigen Eigenschaften des zuerst von Dimroth und Dienstbach¹⁾ auf anderem Wege dargestellten Cyanoximidoacetanilids.

Isonitroso-cyanmethyl-urethan,
 $ON.O(:NOH).NH.CO_2C_6H_5$.

Isonitrosocyanessigsäureazid wurde mit absolutem Alkohol bis zum Aufhören der Stickstoffentwicklung am Rückflußkühler gekocht, die gelbe alkoholische Lösung auf dem Wasserbad stark eingeeengt und sodann im Vakuum über Schwefelsäure völlig eingedampft. Der Rückstand erstarrte beinahe völlig zu einer hellgrauen, krystallinischen Masse. Durch Umkrystallisieren aus wenig warmem Benzol wurden weiße, körnige Krystalle erhalten, die bei 96—97° schmolzen und zur Analyse im Vakuum über Paraffin getrocknet wurden.

0,1497 g gaben 0,2108 g CO_2 und 0,0822 g H_2O .

0,1290 g gaben 81,6 ccm N bei 25° und 750 mm.

Berechnet für $C_8H_7O_3N_2$ (157):	Gefunden:
C 88,22	88,40 %
H 4,46	4,85 „
N 26,75	26,82 „

Das Urethan ist spielend löslich in Alkohol und Äther, leicht löslich in warmem Benzol, unlöslich in Ligroin.

Hydrolyse von Isonitroso-cyanmethyl-urethan.

(Bildung von Ammoniak, Hydroxylamin und Oxalsäure).

Isonitrosocyanmethylurethan (Rohprodukt) wurde mit konzentrierter Salzsäure so lange unter Rückfluß gekocht, als noch Kohlensäureentwicklung stattfand. Sodann wurde die Lösung

¹⁾ Ber. 41, 4076 (1908).

zur Trockene eingedampft und durch mehrtägiges Stehen im Vakuum über Natronkalk die überschüssige Salzsäure völlig entfernt.

Eine Probe des weißen krystallinischen Rückstandes entwickelte beim Übergießen mit Natronlauge Ammoniak; die salpetersaure Lösung schied auf Zusatz von Silbernitrat Chlorsilber ab.

Zum Nachweis des gebildeten salzsauren Hydroxylamins wurde eine andere Probe in wäßriger Lösung mit Natronlauge übersättigt und Fehlingsche Lösung hinzugefügt; bei gelindem Erwärmen der Mischung fiel rotes Kupferoxydul aus. Endlich zeigte der Rückstand sehr schön die von Bamberger¹⁾ angegebene Farbenreaktion auf Hydroxylamin: Die wäßrige Lösung wurde zunächst mit Natriumacetat versetzt und dann ungefähr 1 Minute lang mit einer Spur Benzoylchlorid geschüttelt; beim nachfolgenden Zusatz von verdünnter Salzsäure und Eisenchlorid färbte sich die Flüssigkeit intensiv violettrot durch Bildung des charakteristischen Eisensalzes der Benzhydroxamsäure.

Die Hauptmenge des Rückstandes wurde in Wasser gelöst, mit Ammoniak alkalisch gemacht, mit Essigsäure wieder angesäuert und in der Siedehitze die Oxalsäure mit Chlorkaliumlösung als Calciumsalz gefällt. Letzteres wurde zur Analyse bei 180° getrocknet.

0,1254 g gaben beim Glühen 0,0474 g CaO.

Berechnet für $C_8O_4Ca + H_2O$ (146):	Gefunden:
Ca 27,40	27,02 %.

III. Das Hydrazid der Nitrocyanessigsäure.

Kaliumsalz des Nitro-cyanessigsäure-methylesters,
 $ON.C(:NO.OK).CO_2CH_3$.

Diese Verbindung wurde analog dem von Conrad und Schulze²⁾ für das Kaliumsalz des Nitrocyanessigsäureäthylesters angegebenen Verfahren durch Oxydation von Isonitrosocyanessigsäuremethylester mittels Kaliumpermanganat folgendermaßen gewonnen:

¹⁾ Ber. 32, 1805 (1899).

²⁾ Ber. 42, 787 (1909).

324 Darapsky u. Hillers: Hydrazid d. Cyanessigsäure etc.

Eine Lösung von 38,4 g Isonitrosocyanessigsäuremethylester (800 MM.) in 100 ccm Wasser wurde mit 1 Liter $\frac{1}{2}$ n-Kaliumpermanganatlösung (200 MM. KMnO_4) kurze Zeit auf dem Wasserbad gelinde erwärmt; dabei entwickelten sich geringe Mengen Blausäure. Sodann wurde vom gebildeten Braunstein abfiltriert und das gelbe Filtrat auf dem Wasserbad bis zum Beginn der Krystallisation stark eingedampft. Beim Abkühlen auf 0° schied sich das Kaliumsalz des Nitrocyanessigsäuremethylesters in farblosen Krystallen aus; diese wurden abgesaugt, mit wenig Eiswasser gewaschen und im Vakuum getrocknet. Die Ausbeute betrug 31,9 g, entsprechend 57% der Theorie. Zur Reinigung wurde das Rohprodukt nochmals aus wenig heißem Wasser umkrystallisiert; auf je 6,4 g wurden 10 ccm kochendes Wasser angewandt. Dabei blieben geringe Mengen einer weißen, auch in der Hitze äußerst schwer löslichen Substanz unbekannter Natur zurück; aus dem Filtrat schied sich das reine Kaliumsalz in weißen, glänzenden Blättchen aus, die bei $264\text{--}268^\circ$ unter Zersetzung schmolzen. Bei diesem Umlösen geht fast die Hälfte der Substanz verloren; dasselbe ist aber zur Reindarstellung der im folgenden beschriebenen Verbindungen unbedingt erforderlich. Erfolgt beim Schütteln mit viel kaltem Wasser keine klare Lösung, so muß das Salz nochmals wie oben aus heißem Wasser umkrystallisiert werden. Zur Analyse wurde die Verbindung im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

0,1981 g gaben 0,0920 g K_2SO_4 .

Berechnet für $\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_4\text{N}_2\text{K}$ (182):	Gefunden:
K 21,48	20,88 %.

Verwendet man zur Oxydation des Isonitrosoesters einen Überschuß von Kaliumpermanganat und fügt zur Zerstörung desselben vor dem Abfiltrieren des Mangansuperoxyds Alkohol zu, so erhält man zwar ein farbloses Filtrat, aber eine geringere Ausbeute und ein weniger reines Kaliumsalz, das mehr von dem oben erwähnten, schwer löslichen Nebenprodukt enthält. Ferner wurde beobachtet, daß bei Anwendung der berechneten Menge Permanganat das Filtrat sich um so stärker gelb färbt, je länger man mit dem Oxydationsmittel erwärmt.

Nitro-cyanessigsäure-methylester,
 $\text{ON.OH(NO}_2\text{).CO}_2\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$.

5,46 g reines Kaliumsalz des Nitrocyanessigsäuremethylesters (80 MM.) wurden in wenig Wasser gelöst und 80 ccm $\frac{1}{10}$ n-Silbernitratlösung (80 MM. AgNO_3) hinzugefügt. Das als dicker, weißer Niederschlag abgeschiedene Silbersalz wurde abgesaugt, einige Male mit kaltem Wasser ausgewaschen, noch feucht in Wasser suspendiert und mit Schwefelwasserstoff zerlegt. Das Filtrat vom Schwefelsilber wurde zunächst bei 50° unter 15 mm Druck stark eingeengt und endlich bei gewöhnlicher Temperatur im Vakuum völlig zur Trockne eingedampft; dabei krystallisierte reiner Nitrocyanessigsäuremethylester aus in prächtigen, weißen, seideglänzenden Nadelchen vom Schmp. 76° . Die Ausbeute betrug nur 4,2 g, entsprechend 86,4%, da das Silbersalz in kaltem Wasser nicht ganz unlöslich ist und so beim Auswaschen Verluste entstehen. Zur Analyse wurde die Substanz im Vakuum getrocknet.

- I. 0,1490 g gaben 0,1608 g CO_2 und 0,0529 g H_2O .
 0,1475 g gaben 22,9 ccm N bei 14° und 748 mm.
 II. 0,1758 g gaben 27,8 ccm N bei 19° und 746 mm.

	Berechnet für $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_4\text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$ (162):	Gefunden:	
		I.	II.
C	29,88	29,48	— %
H	8,70	8,97	— „
N	17,88	17,76	17,44 „

Für den wasserfreien Ester, $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_4\text{N}_2$ (144), berechnen sich: C 33,33, H 2,78, N 19,44%. Die Substanz enthält somit 1 Mol. Krystallwasser. In Wasser und Methylalkohol ist sie leicht löslich, schwerer in Äther.

Bei öfterer Darstellung wurde einmal eine krystallinische Substanz erhalten, die sich beim Aufbewahren im Vakuum unter Gewichtsverlust teilweise verflüssigte und beim Stehen an der Luft unter Gewichtszunahme wieder erstarrte. Diese Erscheinung beruhte jedenfalls auf einer Abgabe und nachfolgenden Wiederaufnahme des Krystallwassers; wenigstens lieferte das an der Luft wieder erstarrte und gewichtskonstant gewordene Produkt bei der Analyse auf den wasserhaltigen Ester stimmende Werte:

326 Darapsky u. Hillers: Hydrazid d. Cyanessigsäure etc.

0,1079 g gaben 16,8 ccm N bei 19° und 752 mm.

Berechnet für $C_2H_3O_2N_3 + H_2O$ (162):	Gefunden:
N 17,28	17,10 %.

Eine konzentrierte wäßrige Lösung von 0,5 g des Esters gab auf Zusatz von Kalilauge bis zur alkalischen Reaktion einen weißen, krystallinischen Niederschlag; durch Umkrystallisieren aus wenig heißem Wasser wurden weiße Blättchen erhalten, die bei 268° unter Zersetzung schmolzen und mit dem ursprünglichen Kaliumsalz völlig identisch waren. Ausbeute 0,3 g.

Diammoniumsalz des Nitro-cyanessigsäure-methylesters, $ON.C(:NO.ON_2H_5).CO_2CH_3$.

Eine Lösung von 1,62 g Nitrocyanessigsäuremethylester (10 MM.) in ungefähr 5 ccm warmem Methylalkohol wurde nach dem Abkühlen tropfenweise mit 0,5 g Hydrazinhydrat (10 MM.) versetzt und der ausgeschiedene weiße Krystallbrei aus wenig warmem, verdünntem Methylalkohol umkrystallisiert.

0,1085 g gaben 30,2 ccm N bei 17° und 742 mm.

Berechnet für $C_4H_7O_4N_4$ (176):	Gefunden:
N 31,82	31,97 %.

Das Salz schmilzt bei 168° und ist in Wasser spielend löslich, dagegen schwerer in kaltem Methylalkohol. Die wäßrige Lösung gab beim Schütteln mit Benzaldehyd sofort einen gelben, flockigen Niederschlag von Benzaldazin (Schmp. 98°).

Diammoniumsalz des Nitro-cyanacet-hydrazids, $ON.C(:NO.ON_2H_5).CO.NH.NH_2$.

2,64 g Diammoniumsalz des Nitrocyanessigsäuremethylesters (15 MM.) wurden mit 1,1 g Hydrazinhydrat (22 MM.) kurze Zeit auf dem Wasserbade bis zur Lösung erwärmt; bei längerem Erhitzen färbt sich die Flüssigkeit rot. Beim Abkühlen erstarrte die Lösung zu einer fast farblosen, krystallinischen Masse; diese wurde mit absolutem Alkohol angerieben, abgesaugt und zweimal aus gewöhnlichem Alkohol unter Zusatz einer Spur Wasser umkrystallisiert. Die so erhaltenen seidenglänzenden Nadeln wurden zur Analyse im Vakuum getrocknet. Die Ausbeute betrug 1,7 g, entsprechend 64%.

Darapsky u. Hillers: Hydrazid d. Cyanessigsäure etc. 327

0,0968 g gaben 41,2 ccm N bei 21° und 750 mm.

Berechnet für $C_6H_5O_2N_4$ (176):	Gefunden:
N 47,78	47,78 %

Die Verbindung ist in Wasser leicht löslich, schwerer in Alkohol und Äther. Beim Erhitzen im Schmelzröhrchen färbt sich das Salz zunächst rot, sintert gegen 140° zusammen und zersetzt sich gegen 200° unter Aufschäumen. Auf dem Spatel rasch erhitzt, tritt nach vorübergehender Rotfärbung plötzliche Zersetzung ein unter Verpuffen.

Einwirkung von Benzaldehyd. 0,8 g Diammoniumsalz wurden in 50 ccm Wasser gelöst und so lange Benzaldehyd unter häufigem Umschütteln hinzugefügt, bis die Flüssigkeit bleibenden Geruch nach dem Aldehyd zeigte. Das ausgeschiedene Benzaldazin wurde abfiltriert, gut mit Wasser ausgewaschen und im Vakuum getrocknet.

Berechnet:	Gefunden:
Benzaldazin 0,85 g	0,28 g.

Das Filtrat vom Benzaldazin wurde zur Entfernung des überschüssigen Benzaldehyds zweimal mit Äther ausgeschüttelt und dann in einer Glasschale im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure fast völlig zur Trockne verdampft. Am Rand der Schale schieden sich dabei gelblich gefärbte Krystalle aus, während aus der Mitte fast weiße Nadeln erhalten wurden. Letztere wurden möglichst sorgfältig von ersteren getrennt, abgesaugt, mit Wasser ausgewaschen und im Vakuum getrocknet. Die Substanz lieferte, mit verdünnter Schwefelsäure destilliert, keinen Benzaldehyd. Die wäßrige Lösung färbte sich beim Kochen rasch gelb unter Abscheidung gelber, kompakter Krystalle eines bedeutend schwerer löslichen Körpers. Durch diese Eigenschaften und durch die Analyse erwies sich die weiße Verbindung als identisch mit dem später näher beschriebenen krystallwasserhaltigen Nitrocyanaethydrasid.

0,0917 g gaben 28,7 ccm N bei 21° und 752 mm.

Berechnet für $C_6H_5O_2N_4 + H_2O$ (162):	Gefunden:
N 34,57	35,05 %

Der gefundene Mehrgehalt von ungefähr 0,4% Stickstoff ist wahrscheinlich auf eine Verunreinigung der Substanz durch geringe Mengen des am Rand der Schale ausgeschiedenen

328 Darapsky u. Hillers: Hydrazid d. Cyanessigsäure etc.

gelben Körpers zurückzuführen. Dieser stellt das wasserfreie Cyanacethydrazid, $C_2H_4O_2N_2$ (144), dar, für das sich 88,89% Stickstoff berechnen; seine Bildung aus dem wasserhaltigen Hydrazid wurde auch bei der Gewinnung des letzteren aus dem Kaliumsalz beobachtet, als die wäßrige Lösung dieses Salzes nach Zusatz überschüssiger Salzsäure längere Zeit stehen gelassen wurde.

Kaliumsalz des Nitro-cyanessigsäure-hydrazids,
 $ON.O(NO.OK).CO.NH.NH_2$.

Fein pulverisierter Kaliumnitrocyanessigsäuremethylester wurde mit dem 10fachen der berechneten Menge Hydrazinhydrat bis zur Lösung gelinde erwärmt; beim Abkühlen erstarrte die Flüssigkeit zu einer weißen Krystallmasse von Kaliumnitrocyanacethydrazid. Bei Anwendung einer geringeren Menge Hydrazinhydrat tritt keine völlige Umsetzung ein; das Esterkaliumsalz bleibt zum Teil ungelöst und verunreinigt das gebildete Hydrazidkaliumsalz. Setzt man dagegen dem Reaktionsgemisch Wasser zu, so ist auch weniger Hydrazin ausreichend:

9,1 g Kaliumnitrocyanessigsäuremethylester (50 MM.) wurden mit 10 g Hydrazinhydrat (200 MM.) übergossen, durch allmähliche Zugabe von 40 ccm warmem Wasser in Lösung gebracht und noch ungefähr 5 Minuten lang gelinde erwärmt. Nach dem Abkühlen mit Eis wurde die ausgeschiedene weiße Krystallmasse abgesaugt, mit Alkohol und Äther gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute 7 g, entsprechend 77%.

0,1120 g gaben 80,8 ccm N bei 13° und 750 mm.

0,1408 g gaben 0,0060 g K_2SO_4 .

Berechnet für $C_2H_4O_2N_2K$ (182):		Gefunden:
N	80,77	80,70 %
K	21,48	21,05 „

Das Salz ist in Wasser schon in der Kälte leicht löslich, sehr leicht beim Erwärmen; in Alkohol und Äther ist es unlöslich. Beim Verdunsten der wäßrigen Lösung erhält man prächtige, lange, sternförmig gruppierte Prismen. Auf dem Spatel erhitzt, verpufft die Substanz ziemlich lebhaft.

Kaliumnitrocyanessigsäuremethylester wurde mit Hydrazinhydrat bis zur gründlichen Beneizung versetzt und einige

Stunden lang auf dem Wasserbade am Rückflußkühler erhitzt. Unter deutlicher Ammoniakentwicklung färbte sich die Mischung tief rot. Nach dem Erkalten und Verdünnen mit absolutem Alkohol wurde das rote, krystallinische Produkt abgesaugt und gut mit Alkohol gewaschen. Das so erhaltene Kaliumsalz wurde zwar nicht analysiert, dasselbe entspricht aber zweifellos der eingehend untersuchten roten Modifikation des Nitrocyanacethydrazid-Diammoniums und lieferte gleich dieser, wie im folgenden näher beschrieben, in wäßriger Lösung beim Ansäuern mit verdünnter Salzsäure das wasserfreie Hydrazid.

Nitro-cyanacet-hydrazid, $\text{CN.OH(NO}_2\text{).CO.NH.NH}_2$.

a) Aus Nitrocyanacethydrazid-Diammonium.

1,76 g Nitrocyanacethydrazid-Diammonium (10 MM.) wurden unter gelindem Erwärmen in wenig Wasser gelöst und nach dem Wiedererkalten überschüssige verdünnte Salzsäure hinzugefügt. Der so entstehende dichte, weiße Niederschlag wurde nach halbstündigem Stehen bei 0° abgesaugt, mit Eiswasser gewaschen und im Vakuum getrocknet. Die Ausbeute betrug 1,1 g, entsprechend 76%.

b) Aus Nitrocyanacethydrazid-Kalium.

Die Lösung von 9,1 g Nitrocyanacethydrazid-Kalium (50 MM.) in 27 ccm heißem Wasser wurde mit 27 ccm verdünnter Salzsäure vom spez. Gewicht 1,10 (150 MM. HCl) versetzt und die Mischung sofort mit Eiswasser abgekühlt. Erhalten wurden 6 g Hydrazid, entsprechend 74%.

Das so gewonnene Nitrocyanacethydrazid enthält 1 Mol. Krystallwasser; letzteres wird auch bei längerem Aufbewahren im Vakuum über Schwefelsäure nicht abgegeben, wohl aber beim Erhitzen auf 110—120°.

a) Aus dem Diammoniumsalz dargestellt:

0,1009 g gaben 81,1 ccm N bei 20° und 758 mm.

b) Aus dem Kaliumsalz dargestellt:

0,1948 g gaben 0,1598 g CO_2 und 0,0645 g H_2O .

0,1210 g gaben 87,2 ccm N bei 19° und 750 mm.

0,0441 g (nach 8 wöchigem Aufbewahren im Vakuum über Schwefelsäure) gaben 18,4 ccm N bei 17° und 747 mm.

330 Darapsky u. Hillers: Hydrazid d. Cyanessigsäure etc.

0,4103 g verloren bei 8 stündigem Erhitzen im Xylolbad auf 120°
0,0458 g H₂O.

Berechnet für		Gefunden:		
C ₂ H ₄ O ₂ N ₄ + H ₂ O (162):		a)	b)	
C	22,22	—	22,43	— %
H	3,70	—	3,71	— „
N	84,57	84,77	84,71	84,50 „
H ₂ O	11,11	—	11,04	— „

Das krystallwasserhaltige Hydrazid ist in kaltem Wasser mäßig löslich, leichter beim Erwärmen und scheidet sich bei raschem Abkühlen der heißen Lösung unverändert wieder ab in feinen, weißen Nadeln. Beim Kochen dagegen färbt sich die wäßrige Lösung rasch gelb, während zugleich, im Falle die Lösung nicht zu verdünnt ist, ein gelber, schwerer, krystallinischer Niederschlag ausfällt; dieser bildet, aus viel kochendem Wasser umkrystallisiert, gelbe, kurze Prismen und stellt das wasserfreie Nitrocyanoethydrizid dar.

1 g wasserhaltiges Hydrazid (aus dem Kaliumsalz) wurde mit 80 ccm heißem Wasser übergossen und die farblose Lösung sofort in ein in Eiswasser stehendes Kölbchen hineinfltriert. Die ausgeschiedenen farblosen, filzigen Nadeln wurden nach einstündigem Stehen bei 0° abgesaugt, mit Eiswasser gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ihre Menge betrug 0,78 g. Die Analyse ergab auf das wasserhaltige Hydrazid stimmende Werte:

0,7841 g verloren bei 120° 0,0872 g H₂O.

Berechnet für C ₂ H ₄ O ₂ N ₄ + H ₂ O (162):		Gefunden:
H ₂ O	11,11	11,12 %

Das Filtrat wurde in einem offenen Kolben 5 Minuten lang gekocht. Die farblose Flüssigkeit färbte sich dabei rasch intensiv gelb; beim Erkalten fielen gelbe Prismen (0,12 g) des wasserfreien Hydrazids aus, die, im Vakuum getrocknet, bei der Analyse folgende Zahlen lieferten:

0,0759 g gaben 26,2 ccm N bei 19° und 752 mm.

Berechnet für C ₂ H ₄ O ₂ N ₄ (144):		Gefunden:
N	38,89	39,09 %

Das aus dem Diammoniumsalz dargestellte wasserhaltige Hydrazid ging beim Kochen mit Wasser in gleicher Weise in die wasserfreie Verbindung über, wie nachstehende Analyse beweist:

0,1094 g gaben 38,1 ccm N bei 21° und 758 mm.

Berechnet für C ₂ H ₄ O ₂ N ₄ (144):		Gefunden:
N	38,89	39,05 %

Als einmal die verdünnte wäßrige Lösung des Kaliumsalzes nach Zusatz überschüssiger Salzsäure mehrere Tage

Darapsky u. Hillers: Hydrazid d. Cyanessigsäure etc. 331

lang stehen gelassen wurde, färbten sich die ausgeschiedenen weißen Nadeln allmählich gelb, indem offenbar auch hier langsam Umwandlung in das wasserfreie Hydrazid eintrat.

Endlich wurde das wasserfreie Hydrazid direkt erhalten beim Ansäuern der wäßrigen Lösung des roten Kaliumsalzes, das nach S. 329 bei längerem Erhitzen von Kaliumnitrocyanessigester mit Hydrazinhydrat sich bildet; der so entstehende Niederschlag lieferte nach dem Trocknen im Vakuum bei der Analyse folgende Zahlen:

0,1595 g gaben 0,1477 g CO_2 und 0,0485 g H_2O .

0,1876 g gaben 47,0 ccm N bei 18° und 749 mm.

Berechnet für $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2\text{N}_2$ (144):		Gefunden:
C	25,00	25,25 %
H	2,78	3,05 „
N	38,89	39,07 „

Beim Erhitzen im Schmelzröhrchen zeigen beide Hydrazide das gleiche Verhalten; sie färben sich dabei allmählich dunkel, ohne indessen bis 285° zu schmelzen. Auf dem Spatel rasch erhitzt, verpufft die Substanz ziemlich lebhaft.

Verhalten gegen Natronlauge. 1,62 g wasserhaltiges Hydrazid (10 MM.) wurden in 20 ccm 8 n-Natronlauge (60 MM.) gelöst und die gelbrote Flüssigkeit mehrere Stunden lang am Rückflußkühler gekocht. Die Lösung färbte sich dabei unter Ammoniakentwicklung dunkelrot; indessen schied sich nach dem Erkalten beim Ansäuern mit verdünnter Salzsäure die Hauptmenge des angewandten Hydrazids in der wasserfreien Form unverändert wieder aus.

0,0868 g gaben 29,7 ccm N bei 18° und 752 mm.

Berechnet für $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2\text{N}_2$ (144):		Gefunden:
N	38,89	39,18 %

Verhalten gegen Salzsäure. Das wasserhaltige Hydrazid wurde mit konzentrierter Salzsäure angerieben und die Mischung über Kali im Vakuum zur Trockne gebracht. Der Rückstand lieferte in wäßriger Lösung mit Silbernitrat kein Chlorsilber und besaß alle Eigenschaften der ursprünglichen Substanz. Beim Erwärmen mit verdünnter Salzsäure ging das Hydrazid in Lösung, schied sich aber auch nach längerem Kochen beim Erkalten unverändert wieder aus, ohne daß sich in der mit Wasser verdünnten Flüssigkeit beim Schütteln mit

332 Darapsky u. Hillers: Hydrazid d. Cyanessigsäure etc.

Benzaldehyd Hydrazin nachweisen ließ. Erst bei anhaltendem Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure im Rohr wird Hydrazin abgespalten:

0,5 g Hydrazid wurden mit 6 ccm konzentrierter Salzsäure 6 Stunden lang im Rohr auf 120—180° erhitzt. Beim Öffnen zeigte sich mäßiger Druck. Aus der schwach gelben Lösung hatten sich lange, weiße Nadeln abgeschieden, die beim Verdünnen mit Wasser in Lösung gingen. Zur quantitativen Bestimmung des gebildeten Hydrazins wurde die Flüssigkeit mit Benzaldehyd geschüttelt.

Ber. für 1 Mol. Hydrazin:	Gefunden:
Benzaldazin 0,64 g	0,28 g, entsprechend 43,7 %.

Das Filtrat wurde auf dem Wasserbad zur Trockne verdampft. Eine Probe des Rückstandes gab beim Übergießen mit Natronlauge schon in der Kälte Ammoniak; der Rückstand enthielt somit Chlorammonium, das durch die gleichzeitige Verseifung der Cyangruppe entstanden war. Die Hauptmenge des Rückstandes wurde aus heißem Wasser umkrystallisiert; die so erhaltenen gelben Prismen wurden durch die Analyse mit wasserfreiem Nitrocyanaethydrizid identifiziert.

0,0279 g gaben 9,5 ccm N bei 18° und 756 mm.

Berechnet für $C_7H_6O_2N_4$ (144):	Gefunden:
N 88,89	88,98 %.

Diammoniumsalz des Nitro-cyanacet-hydrazids, $CN.C(:NO.ON_2H_5).CO.NH.NH_2$.

a) Weißes Diammoniumsalz.

Die Bildung dieses Salzes aus Nitrocyanessigester-Diammonium und Hydrazinhydrat sowie seine Eigenschaften sind bereits S. 326 näher beschrieben. Die gleiche Substanz entsteht auch durch Einwirkung von Hydrazinhydrat auf das wasserhaltige Nitrocyanaethydrizid.

Das wasserhaltige Hydrazid wurde mit überschüssigem Hydrazinhydrat angerieben; die zunächst entstehende farblose Lösung erstarrte rasch zu einem weißen Krystallbrei. Zur völligen Abscheidung des Diammoniumsalzes wurde viel absoluter Alkohol hinzugefügt. Nach dem Absaugen und Auswaschen mit Alkohol wurde die Substanz im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Das rein weiße Salz enthielt kein Krystallwasser und war völlig identisch mit dem aus Nitrocyanessigester und Hydrazinhydrat erhaltenen Diammoniumsalz.

Darapsky u. Hillers: Hydrazid d. Cyanessigsäure etc. 333

- I. 0,0818 g gaben 34,7 ccm N bei 20° und 750 mm.
 II. 0,0805 g gaben 34,4 ccm N bei 21° und 750 mm.

	Berechnet für		Gefunden:
	$C_2H_2O_2N_6$ (176):		I. II.
N	47,78		47,67 47,72 %.

Beim Erhitzen auf 120° ging das Diammoniumsalz unter Abspaltung von 1 Mol. Hydrazin langsam in wasserfreies Nitrocyanacethydrazid über. Die Substanz nahm vorübergehend eine rote Farbe an, die allmählich wieder verschwand; der Rückstand war hellbraun gefärbt.

0,1754 g verloren nach 8 tägigem ununterbrochenem Erhitzen auf 120° 0,0821 g N_2H_4 .

	Berechnet für $C_2H_2O_2N_4 + N_2H_4$ (176):	Gefunden:
N_2H_4	18,18	18,90 %.

- I. 0,0605 g des Rückstandes gaben 21 ccm N bei 28° und 758 mm.
 II. 0,0817 g des Rückstandes gaben 28,2 ccm N bei 21° und 758 mm.

	Berechnet für		Gefunden:
	$C_2H_4O_2N_4$ (144):		I. II.
N	38,89		38,82 38,97 %.

Auf Zusatz von verdünnter Salzsäure lieferte die wässrige Lösung des Diammoniumsalzes einen weißen Niederschlag des wasserhaltigen Nitrocyanacethydrazids, der nach dem Trocknen im Vakuum zur Bestimmung des Krystallwassers im Xylolbad auf 120° bis zur Gewichtskonstanz erhitzt wurde:

0,2844 g verloren bei 120° 0,0821 g H_2O .

	Berechnet für $C_2H_2O_2N_4 + H_2O$ (162):	Gefunden:
H_2O	11,11	10,90 %.

b) Rotes Diammoniumsalz.

0,72 g fein gepulvertes, wasserfreies Hydrazid (5 MM.) färbten sich beim Übergießen mit 3 ccm Hydrazinhydrat sofort tief rot. Die Mischung wurde ganz gelinde bis zur Lösung erwärmt und die intensiv rote Flüssigkeit mit dem mehrfachen Volumen absolutem Alkohol versetzt. Die so erhaltenen orangeroten, glänzenden Kryställchen wurden abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 0,70 g.

0,0842 g gaben 26,6 ccm N bei 15° und 754 mm.

	Berechnet für $C_2H_2O_2N_6$ (176):	Gefunden:
N	47,78	47,88 %.

334 Darapsky u. Hillers: Hydrazid d. Cyanessigsäure etc.

Das rote Salz ist gleich dem weißen in Wasser spielend löslich und zeigt auch beim Erhitzen auf dem Spatel ein gleiches Verhalten, indem es sich hierbei zunächst gelb färbt und dann plötzlich verpufft. Im Schmelzröhrchen sintert die Substanz zwischen 185—195° und dehnt sich gegen 200° unter Aufschäumen stark aus. Bei anhaltendem Erhitzen auf 120° wurde auch hier wasserfreies Nitrocyanacethydrazid erhalten:

0,1536 g verloren bei 8 tägigem Erhitzen auf 120° 0,0286 g N_2H_4 .

Berechnet für $C_2H_2O_2N_4 + N_2H_4$ (176): Gefunden:

N_2H_4 18,18 18,62 %.

0,0506 g des Rückstandes gaben 17,8 ccm N bei 21° und 758 mm.

Berechnet für $C_2H_2O_2N_4$ (144): Gefunden:

N 88,89 89,27 %.

Auch beim Ansäuern der roten wäßrigen Lösung des Diammoniumsalzes mit verdünnter Salzsäure schied sich das wasserfreie Hydrazid als gelber, krystallinischer Niederschlag ab; dieser gab, im Vakuum getrocknet, bei der Analyse folgende Zahlen:

0,2688 g verloren bei 24 stündigem Erhitzen auf 120° nur 0,0015 g, entsprechend 0,58 %.

0,0780 g, vakuumtrocken, gaben 26,2 ccm N bei 15° und 748 mm.

Berechnet für $C_2H_2O_2N_4$ (144): Gefunden:

N 88,89 89,50 %.

Ammoniumsalz des Nitro-cyanacet-hydrazids,
 $ON.O(:NO.ONH_2).CO.NH.NH_2$.

a) Weißes Ammoniumsalz.

Wasserhaltiges Nitrocyanacethydrazid wurde in wenig Wasser gelöst und wäßriges Ammoniak in geringem Überschuß hinzugefügt. Aus der rötlich gefärbten Lösung fiel das Ammonsalz in Nadeln aus, die nach dem Auswaschen mit Eiswasser fast farblos waren und zur Analyse im Vakuum getrocknet wurden.

0,0544 g gaben 20,8 ccm N bei 17° und 746 mm.

Berechnet für $C_2H_2O_2N_6$ (161): Gefunden:

N 48,48 48,35 %.

b) Rotes Ammoniumsalz.

0,72 g wasserfreies Hydrazid (5 MM.) wurden, in 4 ccm Wasser suspendiert, so lange tropfenweise mit Ammoniak ver-

Darapsky u. Hillers: Hydrazid d. Cyanessigsäure etc. 335

setzt, bis die Flüssigkeit deutlich danach roch, und durch ganz gelindes Erwärmen völlig in Lösung gebracht. Die gelbrote Flüssigkeit wurde im Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur auf ungefähr $\frac{1}{3}$ des ursprünglichen Volumens eingedampft; hierbei schied sich das Ammonsalz in langen, glänzenden Nadeln von leuchtend orange-gelber Farbe ab.

0,0998 g gaben 87,6 ccm N bei 18° und 745 mm.

Berechnet für $C_2H_4O_2N_2$ (161):	Gefunden:
N 48,48	48,65 „

Beide Ammonsalze waren, im Schmelzröhrchen erhitzt, bei 275° noch nicht geschmolzen.

Benzal-nitro-cyanacet-hydrazid,
 $CN.CH(NO_2).CO.NH.N:OH.C_6H_5$.

1,62 g wasserhaltiges Hydrazid (10 MM.) wurden unter gelindem Erwärmen in möglichst wenig Wasser gelöst, von geringen Mengen ungelöster Substanz rasch abfiltriert, das Filtrat mit dem halben Volumen verdünnter Salzsäure vom spez. Gewicht 1,10 versetzt und mit 1,1 g Benzaldehyd (10 MM.) geschüttelt. Der so entstehende dichte, weiße, mikrokristallinische Niederschlag wurde abgesaugt, gut mit Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet; zur Entfernung von Spuren anhaftenden Benzaldehyds und beigemengter Benzoesäure wurde die trockene Substanz mit Äther angerieben, wieder abgesaugt, gut mit Äther gewaschen und im Exsiccator getrocknet. Die Ausbeute betrug 1,9 g, entsprechend 82%. Da sich die Benzalverbindung beim Umkrystallisieren zersetzt, wurde das Rohprodukt der Analyse unterworfen.

0,1005 g gaben 21,8 ccm N bei 22° und 745 mm.

Berechnet für $C_{10}H_8O_2N_4$ (282):	Gefunden:
N 24,14	23,94 %

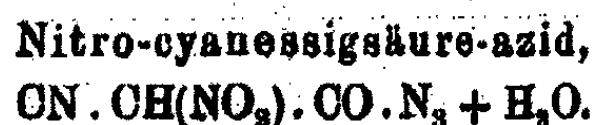
Die Substanz hat keinen Schmelzpunkt, sondern verkohlt beim Erhitzen auf dem Platinblech erst bei hoher Temperatur. Mit Wasser befeuchtet, zeigt die Verbindung stark saure Reaktion; von kalter Natronlauge wird sie spielend aufgenommen und aus der gelben alkalischen Lösung beim Ansäuern mit Mineralsäuren unverändert wieder abgeschieden. Besonders charakteristisch ist das Verhalten gegen Wasser; schon bei

336 Darapsky u. Hillers: Hydrazid d. Cyanessigsäure etc.

gelindem Erwärmen damit tritt starker Geruch nach Benzaldehyd auf, und bei kurzem Kochen wird die Verbindung ohne jeden Zusatz von Mineralsäuren quantitativ in Benzaldehyd und wasserfreies Nitrocyanacethydrazid gespalten:

0,9209 g Benzalnitrocyanacethydrazid wurden mit 40 ccm Wasser versetzt und Wasserdampf hindurchgeleitet; der übergehende Benzaldehyd wurde in überschüssiger Hydrazinsulfatlösung aufgefangen und als Benzaldazin zur Wägung gebracht. Aus der rückständigen gelben Lösung hatte sich schon während der Destillation ein gelber, krystallinischer Körper abgeschieden, der sich beim Einengen auf ungefähr 10 ccm noch vermehrte; das so erhaltene wasserfreie Nitrocyanacethydrazid wurde nach dem Erkalten abfiltriert, im Vakuum getrocknet und gleichfalls gewogen.

	Berechnet:	Gefunden:
Benzaldazin	0,41 g	0,34 g
Wasserfreies Nitrocyanacethydrazid	0,51 g	0,45 g.



Natriumsalz. 0,8 g fein zerriebenes, wasserhaltiges Nitrocyanacethydrazid (5 MM.) wurden in eine Lösung von 0,35 g Natriumnitrit (5 MM.) in 10 ccm Wasser unter Eiskühlung und Schütteln allmählich eingetragen. Das Hydrazid ging dabei mit gelber Farbe in Lösung; beim Eindunsten im Vakuumexsiccator hinterblieb das Natriumsalz des Azids in langen, gelblichen Nadeln, die besonders am Rande des Gefäßes mit einer rötlich gefärbten Substanz vermengt waren und beim Erhitzen auf dem Spatel mit lautem Knall explodierten.

Die wäßrige Lösung des Salzes schied aus angesäuerter Jodkaliumlösung Spuren von Jod aus; das Produkt war also durch geringe Mengen von Natriumnitrit verunreinigt. Beim Erwärmen entwickelte die wäßrige Lösung lebhaft Gas. Zum Nachweis der Azidgruppe wurde eine Probe des Salzes in kaltem Wasser gelöst und nach Zusatz von Natronlauge erwärmt; die alkalische Lösung lieferte nach dem Erkalten und Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure beim Kochen reichliche Mengen Stickstoffwasserstoffsäure.

Freies Nitrocyanessigsäureazid. Obiges Natriumsalz wurde in Wasser gelöst, auf 0° abgekühlt, mit Äther

überschichtet und verdünnte Schwefelsäure hinzugefügt. Beim Durchschütteln nahm der Äther das gebildete freie Azid mit gelbroter Farbe auf; die schwefelsaure Lösung wurde noch zweimal mit frischem Äther ausgezogen. Die vereinigten ätherischen Auszüge wurden mit entwässertem Natriumsulfat getrocknet, filtriert und das ätherische Filtrat im Vakuum-exsiccator völlig zur Trockne gebracht. Das zurückbleibende Öl erstarrte rasch zu einer kaum gefärbten krystallinischen Masse.

Einfacher wurde das Azid ohne Isolierung des Natriumsalzes folgendermaßen erhalten: 4,8 g wasserhaltiges Hydrazid (80 MM.) wurden in 20 ccm Wasser suspendiert und unter Eiskühlung mit einer konzentrierten wäßrigen Lösung von 2,1 g Natriumnitrit (80 MM.) versetzt. Die orangerote Flüssigkeit wurde mit Äther überschichtet, allmählich 16 ccm verdünnte Schwefelsäure vom spez. Gew. 1,22 (60 MM. H_2SO_4) hinzugefügt und noch zweimal mit frischem Äther ausgeschüttelt. Die ätherischen Auszüge wurden dann wie oben behandelt. Die Ausbeute betrug 3,2 g, entsprechend 62%.

Das reine Azid zeigt nur eine ganz schwach gelbe Farbe und verpufft auf dem Spatel unter lebhaftem Zischen, aber ohne Knall. Die Substanz ist hygroskopisch und zerfließt an feuchter Luft bald zu einem gelben Öl. In Wasser und in Alkohol ist das Azid schon in der Kälte leicht löslich ohne Zersetzung; bei gelindem Erwärmen dagegen erfolgt stürmische Gasentwicklung. Durch Natronlauge wird es in der Wärme rasch verseift. Wie folgende Analyse zeigt, enthält das Azid wahrscheinlich ein Molekül Krystallwasser:

0,0870 g gaben 33 ccm N bei 14° und 750 mm.

Berechnet für $C_6H_5O_2N_2 + H_2O$ (178):	Gefunden:
N 40,46	39,80 %

Anilinsalz. Das Azid (1 Mol.) wurde in gewöhnlichem Äther gelöst und die 2 Mol. entsprechende Menge Anilin langsam hinzugefügt. Schon auf Zusatz des ersten Tropfens Anilin begann sich die Flüssigkeit zu trüben unter Abscheidung eines schweren, bräunlichen Öles; dieses erstarrte, nachdem alles Anilin eingetragen, beim Reiben mit dem Glasstabe rasch zu schwach gelblichen, körnigen Krystallen. Die Sub-

338 Darapsky u. Hillers: Hydrazid d. Cyanessigsäure etc.

stanz war schon in kaltem Wasser spielend löslich zu einer gelblichen Flüssigkeit, die konzentrierte Lösung schied auf Zusatz von Natronlauge sofort freies Anilin ab als farbloses, in viel Wasser lösliches Öl. Beim gelinden Erwärmen färbte sich die wäßrige Lösung dunkel unter Abscheidung eines schwarzbraunen, amorphen Produktes; zugleich trat starker Geruch nach Isonitril auf. Als Azid spaltete die Substanz andererseits beim Kochen mit Natronlauge Stickstoffnatrium ab. Das vakuumtrockene Salz scheint gleich dem Azid selbst 1 Mol. Krystallwasser zu enthalten, das sich natürlich bei der leichten Zersetzlichkeit nicht direkt bestimmen ließ.

0,0846 g gaben 28,8 cem N bei 16° und 744 mm.

Berechnet für $C_6H_6O_2N_6 + H_2O$ (266):	Gefunden:
N 81,58	81,65 %.

Außer in Wasser ist das Salz auch in Alkohol leicht löslich; beim Erhitzen auf dem Spatel verpufft es ziemlich lebhaft.

Nitro-cyanessigsäure-azid und Äthylalkohol.

Nitrocyanessigsäureazid wurde in absolutem Alkohol gelöst und längere Zeit bis zur Beendigung der Stickstoffentwicklung auf dem Wasserbad am Rückflußkühler gekocht. Die anfangs gelbe Flüssigkeit färbte sich dabei rötlich; beim Abdestillieren des Alkohols hinterblieb eine dunkelbraune, schmierige Masse, die nur Spuren einer festen Substanz enthielt. Versuche, durch Umkrystallisieren ein reineres Produkt zu gewinnen, blieben ohne Erfolg.

Das rohe Urethan wurde darum zur Spaltung direkt mit verdünnter Salzsäure unter Rückfluß gekocht. Hierbei entwickelte sich Kohlensäure. Die salzsaure Lösung zeigte starken Geruch nach Blausäure; eine Probe derselben gab nach dem Übersättigen mit Natronlauge, Zusatz von Ferro- und Ferrisalz und nachfolgendem Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure Berliner Blau. Die Hauptmenge hinterließ beim Eindampfen zur Trockene einen festen Rückstand; dieser lieferte mit Natronlauge schon in der Kälte Ammoniak und bestand im wesentlichen aus Ohlorammonium.

Zersetzung des Nitro-cyanessigsäure-azids beim Kochen mit Wasser.

(Bildung von Stickstoff, Kohlenoxyd, Blausäure, Kohlensäure und Ammoniak.)

Die wäßrige Lösung von Nitrocyanessigsäureazid zersetzt sich beim Kochen unter stürmischer Gasentwicklung. Außer Stickstoff und Kohlensäure entweichen dabei Ströme von Blausäure, daneben entstehen nicht unbeträchtliche Mengen Kohlenoxyd. Der Rückstand enthält Ammonsalz. Die Zersetzungsprodukte wurden quantitativ bestimmt.

Das Azid wurde in einem kleinen Rundkölbchen abgewogen, das dann durch einen doppelt durchbohrten Gummistopfen verschlossen ward. In der einen Bohrung befand sich ein Tropftrichter, dessen Rohr durch ein schräg aufwärts gerichtetes seitliches Ansatzstück mit einem Kohlensäureentwicklungsapparat nach Kreussler in Verbindung stand; durch die andere Bohrung führte das untere Ende eines kleinen Rückflußkühlers, der mit seinem oberen Ende an ein Schiffisches Azotometer angeschlossen war. Nachdem zunächst die im Apparat befindliche Luft durch Kohlensäure verdrängt war, wurde durch den Tropftrichter die zur Zersetzung erforderliche Menge Wasser (etwa 20 ccm) eingeblasen, sodann bis zum Aufhören der Gasentwicklung gekocht und schließlich das noch im Apparat zurückgebliebene Gas durch Kohlensäure völlig in das Azotometer übergetrieben.

- I. 0,0540 g gaben 10,7 ccm Gas bei 19° und 757 mm.
- II. 0,2518 g gaben 48 ccm Gas bei 20° und 757 mm.
- III. 0,3578 g gaben 70,4 ccm Gas bei 18° und 758 mm.

Berechnet für		Gefunden:		
Austritt von 1 Mol.:		I.	II.	III.
N	16,18	22,58	21,67	22,60 %.

Das bei Versuch III erhaltene Gas wurde zur Bestimmung des darin enthaltenen Kohlenoxyds in eine Absorptionspipette übergeführt und mit ammoniakalischer Kupferchloridlösung geschüttelt; dabei wurden 11 ccm absorbiert.

Berechnet für		Gefunden:
Austritt von 1 Mol.:		III.
CO	16,18	3,58 %
N	16,18	19,07 „

Zur quantitativen Bestimmung der gebildeten Mengen Blausäure und Kohlensäure wurde die Zersetzung in dem gleichen Apparat wie oben vorgenommen; das seitliche Ansatzrohr des Tropftrichters war unter Zwischenschaltung einer mit Kalilauge beschickten Waschflasche und eines Natronkalkrohres mit einem mit Luft gefüllten Gasometer verbunden, der Rückflußkühler war durch einen absteigenden Schlangenkühler ersetzt; dieser stand einerseits, um Überspritzen zu vermeiden, durch Vermittelung eines Kugelrohrs mit dem Zersetzungsköhlchen in Verbindung, andererseits derart mit einer Silbernitrat enthaltenden Saugflasche, daß das entweichende Gas durch die vorgelegte Flüssigkeit hindurchstreichen mußte. Um alle Blausäure sicher zurückzuhalten, war an das Ansatzrohr der Saugflasche noch eine Volhardsche Vorlage mit Silberlösung angeschlossen. Diese war zunächst mit einem mit Chlorcalcium gefüllten Trockenrohr und letzteres endlich zur Bestimmung der gebildeten Kohlensäure mit einem gewogenen Natronkalkrohr verbunden, das nach außen durch ein zweites Chlorcalciumrohr gegen das Eindringen von Luftfeuchtigkeit geschützt war. Während der Zersetzung wurde ein langsamer Luftstrom durch den Apparat hindurch geleitet; in der mit Silbernitrat beschickten Saugflasche entstand bald ein dicker, weißer Niederschlag von Cyansilber, in der anstoßenden Volhardschen Vorlage dagegen trat keine Trübung ein. Die Bildung von Kohlensäure machte sich durch deutliche Erwärmung des Natronkalkrohres in seinem vordersten Teil bemerkbar. Nach einer Viertelstunde war die Zersetzung beendet, und es wurde nunmehr, um alle Kohlensäure überzutreiben, noch einige Zeit lang ein etwas lebhafterer Luftstrom durch den Apparat geleitet. Das erhaltene Cyansilber wurde auf gewogenem Filter gesammelt und aus dem Filtrat das überschüssige Silber durch Fällung mit Salzsäure entfernt; das Filtrat vom Chlorsilber wurde stark eingeeengt, dasselbe gab beim Übersättigen mit Natronlauge schon in der Kälte Ammoniak. Es geht somit bei der Destillation der wäßrigen Lösung des Azids außer Blausäure auch Ammoniak, bzw. Cyanammonium über. Die rückständige gelbrote Lösung wurde von Spuren einer ausgeschiedenen braunen Substanz durch Filtrieren befreit und zuerst auf dem Wasserbad, dann

Darapsky u. Hillers: Hydrazid d. Cyanessigsäure etc. 341

im Exsiccator völlig eingedampft und die zurückbleibende braunrote, hygroskopische, schmierige Masse gewogen.

I. 1,1757 g gaben 0,4644 g AgON, 0,4520 g CO₂ und 0,8189 g Rückstand.

II. 0,5909 g gaben 0,2254 g AgON, 0,2165 g CO₂ und 0,1570 g Rückstand.

Berechnet für:		Gefunden:	
		I.	II.
1 Mol. HCN	77,46	89,50	88,15 %
1 Mol. CO ₂	25,48	88,45	86,64 „
Rückstand in % der angewandten Substanz	100,00	27,12	26,57 „

Das erhaltene Cyansilber erwies sich als frei von Stickstoffsilber; es zersetzte sich beim Erhitzen ruhig ohne Explosion unter Bildung eines brennbaren Gases, das durch seine purpurne Flamme als Cyan erkannt wurde.

Obiger Rückstand war in Wasser leicht löslich mit neutraler Reaktion; er gab beim Übergießen mit Natronlauge schon in der Kälte Ammoniak. Die dunkelrote alkalische Flüssigkeit färbte sich beim Ansäuern hellgelb. Zur Prüfung auf Ameisensäure und Blausäure wurde der Rückstand in Wasser gelöst und nach dem Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure destilliert; das schwach saure Destillat reagierte schon nach Zusatz eines Tropfens Natronlauge stark alkalisch und zeigte keinerlei reduzierende Eigenschaften, auch die Probe des Destillates auf Blausäure — Bildung von Berliner Blau — fiel negativ aus.

Über Chinhydrone;

von

Wilhelm Sigmund.

[Aus dem Laboratorium für Chemische Technologie organischer Stoffe
d. k. k. Techn. Hochschule in Wien.]

In den Lehrbüchern der organischen Chemie findet man meist bezüglich der Zusammensetzung der Chinhydrone folgende Regel: Das Chinon addiert 2 Moleküle eines einwertigen oder 1 Molekül eines zweiwertigen Phenols. Nachdem ich¹⁾ gezeigt habe, daß Chinon auch mit 2 Molekülen Brenzkatechin ein in schönen roten Nadeln krystallisierendes Chinhydrone gibt, und bald darauf Kurt H. Mayer²⁾ Chinhydrone aus p-Benzochinon und je einem Molekül α -Naphtol, oder β -Naphtol, oder Chlorphenol, oder Bromphenol herstellte, so ist obiges Gesetz nicht mehr ganz richtig. In der 11. Aufl. der organischen Chemie von V. v. Richter, II. Bd., S. 228, heißt es daher auch: „Im allgemeinen vereinigt sich das Chinon mit zwei Molekülen eines einwertigen und einem Molekül eines zweiwertigen Phenols. Doch sind auch Ausnahmen von dieser Regel bekannt.“ Solche „Ausnahmen“ habe ich dann noch bezüglich der dreiwertigen Phenole gefunden³⁾ und auch durch die vorliegende Arbeit konnte ich diese Ausnahmen durch eine beträchtliche Anzahl vermehren. Es fragt sich nun, ob diese Ausnahmen wirklich nur Ausnahmen sind, oder ob sie nicht vielmehr die Folgen von bis jetzt noch nicht genügend bei der Chinhydronebildung beachteten Einflüssen bilden.

Nimmt man für das Chinon die von Fittig aufgestellte Ketonformel an, so enthält es je zwei verschiedene ungesättigte Gruppen. Das Chinon zeigt daher auch die Eigenschaften, die der CO-Gruppe, und solche, die der OH—OH-Gruppe zu-

¹⁾ Wien. Mon. 29, 1087 (1908). Bei Durchsicht der Literatur fand ich nachträglich, daß eine solche Ausnahme schon in dem von Klinger und Staudke beobachteten, aus 1 Mol. Chinon und 2 Mol. Dioxybenzophenon bestehenden Chinhydrone vorlag. Ber. 24, 1814 (1891).

²⁾ Ber. 42, 1149 (1909).

³⁾ Dies. Journ. [3] 88, 553 (1911).

kommen. Diese Gruppen werden sich aber bei ihrer engen Verkettung, wie im Chinon, gegenseitig beeinflussen. Namentlich wird eine Substitution der Wasserstoffatome der Äthylengruppen nicht ohne Wirkung auf die Reaktionsfähigkeit der Carbonylgruppen sein. Dies, glaube ich, zeigen auch die Untersuchungen Kehrmanns¹⁾ über den Einfluß von Natur und Stellung gewisser Atome und Atomgruppen im Benzolkern auf die Ersetzbarkeit des Chinonsauerstoffs durch die Isosnitrosogruppe. Er fand nämlich, daß der Chinonsauerstoff in halogen- und alkylsubstituierten p-Chinonen durch Behandlung mit salzsaurem Hydroxylamin nur dann durch N—O—H ersetzt werden kann, wenn sich in Orthostellung zur C=O-Gruppe mindestens eine C—H-Gruppe befindet. Er erklärt diese Gesetzmäßigkeit durch sterische Hinderung, die durch die Substituenten auf die Carbonylgruppe ausgeübt wird. H. Staudinger und St. Bereza²⁾ halten aber auf Grund ihrer Untersuchungen über die Einwirkung von Diphenylketen auf substituierte Chinone die Schwächung des ungesättigten Charakters einer Kohlenstoffdoppelbindung, so namentlich durch Chlorsubstitution, für den Grund für die von Kehrmannt beobachteten Gesetzmäßigkeiten. Diese Annahme, glaube ich, wird auch durch das Verhalten von Chinonen, das gelegentlich von Chinhydronebildung beobachtet wurde, bestätigt.

A. Biltris³⁾ fand, daß Thymohydrochinon in warmer wäßriger Lösung von Benzochinon sofort in Thymochinon verwandelt wird, welches sich ausscheidet, während in der Mutterlauge Hydrochinon und ein gemischtes Chinhydrone, bestehend aus Thymochinon und Hydrochinon, vorhanden sind. Ebenso entsteht, wie G. Urban⁴⁾ zeigte, aus äquimolekularen Mengen von α -Hydronaphtochinon und Benzochinon ein gemischtes Chinhydrone, welches bei einer Spaltung α -Naphtochinon und Hydrochinon gibt. Dasselbe Verhalten zeigt auch, wie ich⁵⁾ nachwies, β -Naphtochinon gegen Benzochinon, nur konnte keine Bildung eines gemischten Chinhydrone beobachtet werden. Man kann also mit Urban sagen, daß Hydrochinone umso

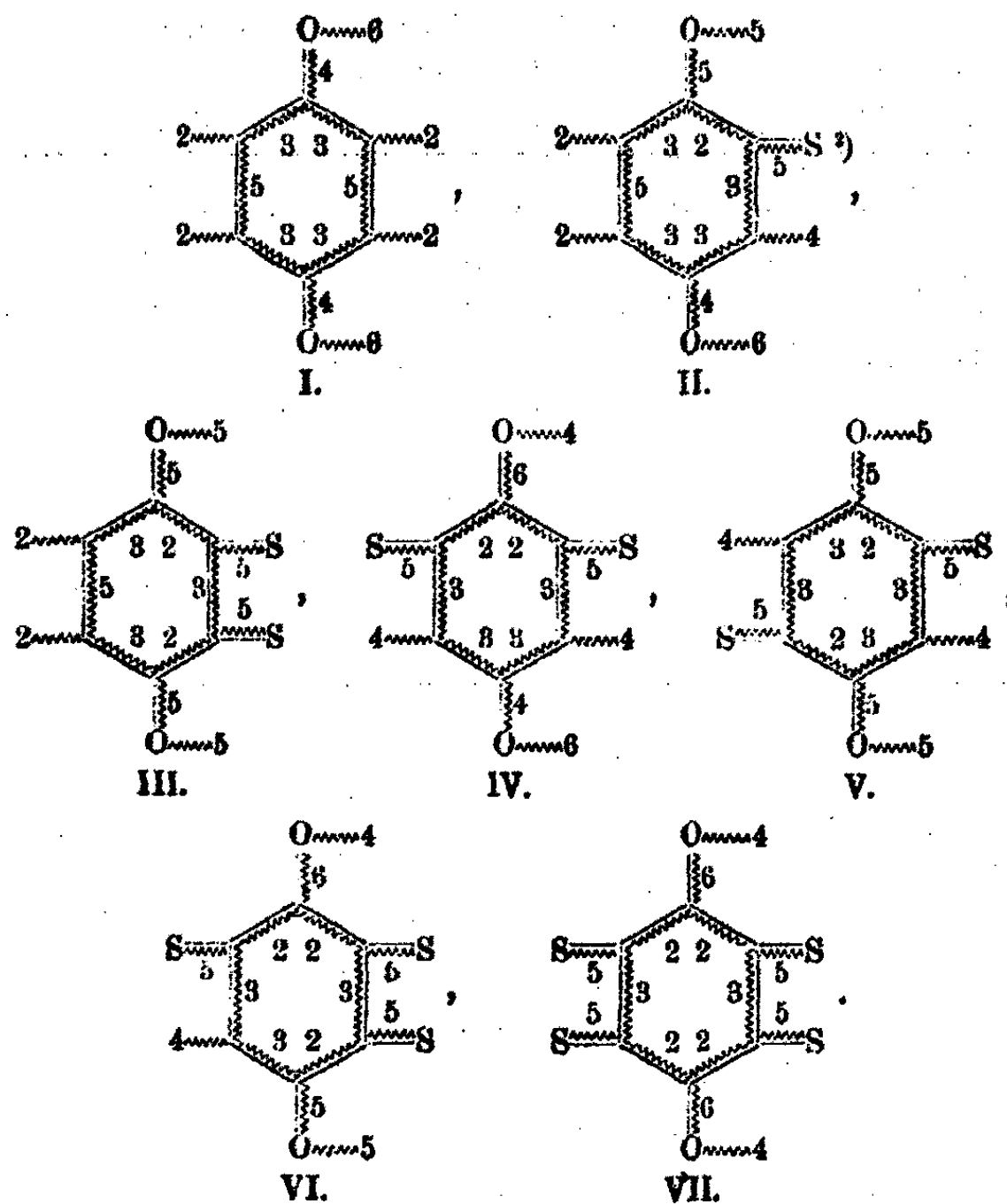
¹⁾ Dies. Journ. [2] 40, 257 ff. (1889) und Ber. 21, 3315.

²⁾ Ann. Chem. 380, 243 (1911).

³⁾ Bull. Acad. roy. Belgique [3] 35, 40 (Chem. Centr. 1898, I, S. 887).

⁴⁾ Wien. Mon. 28, 304 (1907). ⁵⁾ Wien. Mon. 29, 1093 (1908).

leichter in ihre Chinone überführbar zu sein scheinen, je kohlenstoffreicher sie sind. Man kann auch sagen, daß durch Ersatz der Kernwasserstoffatome im Hydrochinon durch Alkylgruppen ihre Oxydation zu den entsprechenden Chinonen erleichtert wird. Umgekehrt müßte daher aber ein Chinon um so schwieriger reduzierbar sein, je mehr solcher Substituenten es enthält. Nimmt man an, daß die Alkylgruppen zu ihrer Bindung an ein Äthylkohlenstoffatom mehr Valenzkraft erfordern als ein Wasserstoffatom, so könnte man nach Gebhart¹⁾ ihren Einfluß auf die Reaktionsfähigkeit der Carbonylgruppen folgendermaßen formulieren (die Valenz ist in Zehntelteile geteilt und die Nenner sind weggelassen):



¹⁾ Dies. Journ. [2] 84, 561 (1911).

²⁾ S = Substituent.

Diese Formelbilder, glaube ich, stehen auch mit den Beobachtungen von Stewart und Baly¹⁾ im Einklang. Diese fanden nämlich, daß das den Chinonen eigentümliche Spektrum bei den substituierten Chinonen allmählich verschwindet und beim Trichlorchinon ein benzoides Spektrum dafür auftritt. Und zwar haben Chloratome einen stärkeren Einfluß als Methylgruppen. Die Zahlen sind in obigen Formeln natürlich willkürlich gewählt, doch läßt sich auf diese Weise ganz gut versinnbildlichen, wie durch den Eintritt von hafteren Substituenten die ungesättigte Natur der Carbonyle vermindert wird, während gleichzeitig der chinoide Benzolkern benzoiden Charakter annimmt. Auch zeigt sich, daß, wenn zwei Substituenten eintreten, ihre gegenseitige Stellung zu einander von Einfluß ist. Substituenten in ortho- oder para-Stellung zu einander schwächen die freie Affinität an beiden Carbonylen, während in meta-Stellung zueinander befindliche Substituenten nur die von einer Carbonylgruppe vermindern.

Aber nicht nur die Hafterigkeit, Anzahl und Stellung der Substituenten wird einen Einfluß auf die Reaktionsfähigkeit der Carbonylgruppen des Chinons ausüben, sondern auch ihre Natur wird in letzterer zum Ausdruck kommen. So werden sich die mehr basischen Alkylgruppen ganz anders als die säurebildenden Halogene verhalten.

Oktochlor- und Oktobromchinhydrone konnten bis jetzt nicht hergestellt werden. Hingegen haben C. Loring Jackson und E. K. Bolton²⁾ ein Octojodchinhydrone aufgefunden. M. M. Richter³⁾ nimmt an, daß das stark negative Jod die Fähigkeit des Sauerstoffes zur Salzbildung (in bezug auf seine Oxoniumformel) weniger stark herabmindern wird, als die beiden anderen Halogene. Er untersuchte dann die Nitrogruppe bezüglich ihrer Tendenz, die Chinhydronebildung zu verhindern. Es gelang ihm, aus Nitrohydrochinon mit Chinon ein Chinhydrone zu erhalten, nicht mehr aber aus 2,6-Dinitrohydrochinon. Er kommt daher zu dem Schluß, daß die Nitrogruppe die basische Funktion des Sauerstoffes im stärkeren Maße schwächt als Chlor oder Brom. A. R. Ling und B. L. Backer⁴⁾

¹⁾ Journ. Chem. Soc. 89, 618; Chem. Centr. 1906, II, S. 32.

²⁾ Ber. 45, 871 (1912).

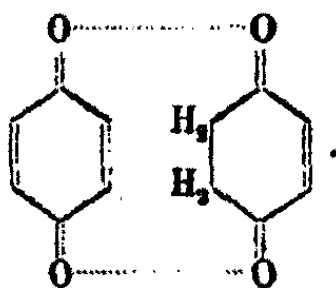
³⁾ Ber. 46, 3484 (1913).

⁴⁾ Journ. Chem. Soc. 63, 1814 (Chem. Centr. 1898, II, S. 1089).

haben eine große Anzahl von Chlorchinhydrone, Bromchinhydrone und Chlorbromchinhydrone hergestellt und kommen zu der Erkenntnis, daß die halogenisierten Chinhydrone weniger stabil sind als Chinhydrone an sich, und daß die Beständigkeit von diesen Verbindungen im umgekehrten Verhältnis zu der Zahl der Halogenatome in ihrem Molekül steht.

Diese Erwägungen scheinen mir für die Aufklärung der Konstitution der Chinhydrone nicht ohne Wichtigkeit zu sein. Bevor ich versuche, dieselben zum Verständnis der Chinhydronebildung heranzuziehen, will ich einen kurzen Überblick über die bemerkenswertesten bis jetzt für die Chinhydrone aufgestellten Strukturbilder geben.

Die älteren für die Chinhydrone aufgestellten Strukturformeln, welche dem Verhalten dieser Körper gerecht werden sollten, wie die Formel von Gräbe¹⁾, Wichelhaus²⁾, die Hemiacetalformel von Jackson und Oenslager³⁾, die Formel von Valeur⁴⁾, welche mit der von Posner⁵⁾ auf Grund der Thieleschen⁶⁾ Partialvalenztheorie aufgestellten übereinstimmt, wurden in der letzten Zeit um eine erhebliche Anzahl vermehrt. Während die genannten Forscher eine Bindung der Bestandteile durch normale Valenzen annehmen, weist Urban⁷⁾ mit Recht darauf hin, daß es wahrscheinlich ist, daß wegen der äußerst leichten Zersetzlichkeit der Chinhydrone, Partialvalenzen die Bindung für die Bestandteile bilden. Auf Grund dieser Erwägungen stellte Urban folgende Formel auf:



Bald darauf haben Willstätter und Piccard⁸⁾ eine auf Nebenvalenzbindung fußende Chinhydroneformel vorgeschlagen. Sie soll im Gegensatz zur Urbanschen Formel die Salzbildung

¹⁾ Z. f. Chem. 3, 89 (1867).

²⁾ Ber. 5, 849 (1872).

³⁾ Ber. 28, 1614 (1895).

⁴⁾ Ann. chim. phys. [7] 21, 560 (1900).

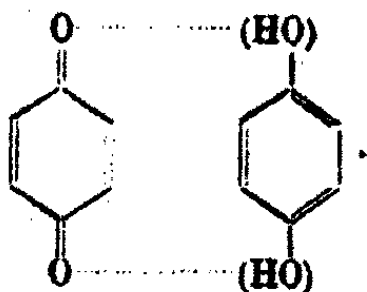
⁵⁾ Ann. Chem. 336, 85 (1904).

⁶⁾ Ebenda 306, 87 (1899).

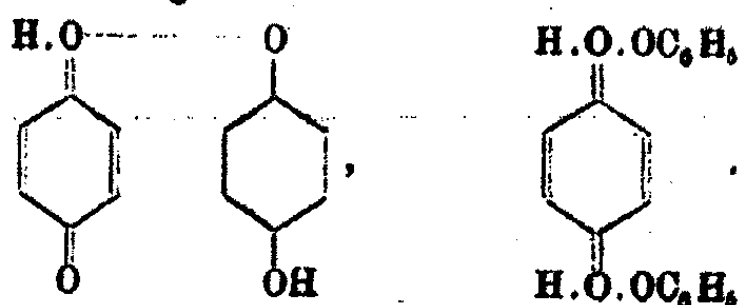
⁷⁾ Wien. Mon. 28, 818 (1907).

⁸⁾ Ber. 41, 1464 (1908).

zum Ausdruck bringen, und verwendet einerseits die Residualvalenzen der Chinonsauerstoffatome, andererseits aber die Partialaffinitäten, die Phenole bei vielen Additionsreaktionen bekunden, zur Bindung der Bestandteile:



M. M. Richter¹⁾ erklärt die Chinhydrone für Oxoniumverbindungen mit vierwertigem Sauerstoff. Er gibt für Chinhydrone und Phenochinon folgende Strukturbilder:



Für ihre Begründung führt er die Zusammensetzung derselben aus einem chinoiden und einem bezoiden Teil, die Fähigkeit (des Phenochinons) Salze zu bilden, und ferner den Umstand an, daß sie gestattet, die starke Farbenvertiefung nicht nur auf den chinoiden Chromophor, sondern auch auf die Anwesenheit von Hydroxylgruppen als chromophore Gruppen zurückzuführen. Ferner aber, wie schon erwähnt, insbesondere die Beobachtung, daß die Chinhydronebildung bei Einführung von negativen Gruppen erschwert, verlangsamt und schließlich ganz verhindert wird.²⁾ Auch die Tatsachen, daß sich Chinon auch mit 2 Mol. Bronzkatechin und nur mit 1 Mol. p-Chlorphenol bzw. 1 Mol. α -Naphthol verbindet, sollen sich durch diese Formeln leicht erklären lassen.

Abgesehen davon, daß bei dieser Formulierung wieder normale Valenzen zur Bindung der Komponenten verwendet werden, lassen, wie A. Knorr³⁾ zeigte, gewichtige Gründe diese Formel als wenig wahrscheinlich erscheinen.

P. Pfeiffer⁴⁾ schlägt in Anlehnung an die Wernersche

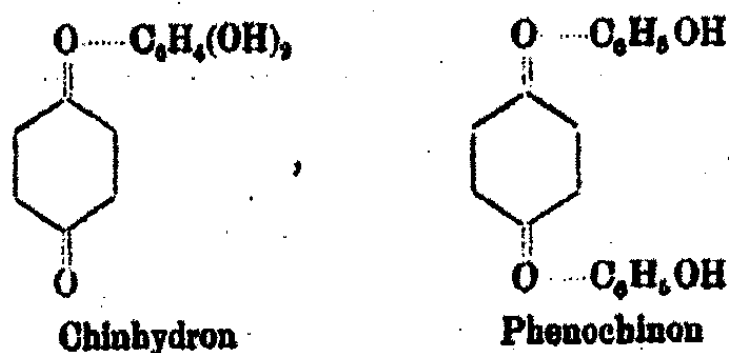
¹⁾ Ber. 43, 8599 (1910).

²⁾ Ber. 44, 1503 (1911).

³⁾ A. a. O.

⁴⁾ Ann. Chem. 404, 1 (1914).

Theorie eine Formel vor, welche gestattet, die Chinhydrone, die Metallsalz- und Säureverbindungen der Ketone und die Molekülverbindungen der Nitrokörper von einem einheitlichen Gesichtspunkt aus zu betrachten.



Diese Formeln sollen besagen, daß die Carbonylsauerstoffatome der chinoiden Komponente an die ungesättigten Kohlenstoffatome der benzoiden Komponente gebunden sind. Zu dieser Auffassung wurde Pfeiffer insbesondere dadurch veranlaßt, daß es ihm gelang, sowohl aus einem Phenoläther (p p'-Diäthoxynaphtostilben), als auch aus einem aromatischen Kohlenwasserstoff (Duro) mit Chloranil bzw. Bromanil schön krystallisierende Chinhydrone zu erhalten.

Aus dieser kurzen Übersicht der im Laufe der Zeit für die Chinhydrone aufgestellten Formeln ist zu ersehen, daß sich dieselben den jeweils herrschenden Anschauungen über die Valenz anschließen, und mehr oder weniger vollständig die Eigenschaften dieser Körperklasse zum Ausdruck bringen.

Als charakteristische Merkmale für die Chinhydrone hat W. Schlenk¹⁾ folgende vier aufgestellt: 1. Bildungsweise durch einfache Addition der Komponenten. 2. Die Zusammensetzung aus einem chinoiden und einem benzoiden Teil. 3. Tiefe Färbung. 4. Leichte Spaltbarkeit.

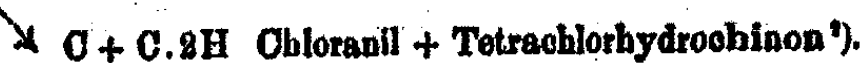
Obwohl die Formel von P. Pfeiffer diesen Forderungen gegenüber den anderen aufgezählten Strukturbildern gut zu entsprechen scheint, scheint es mir doch nicht von Vorteil, die Chinhydrone in unmittelbare Beziehungen zu den Metallsalz- und Säureverbindungen der Ketone und den Molekülverbindungen der Nitrokörper zu bringen. Während im chinoiden Bestandteil Pfeiffer die Carbonylsauerstoffatome als Bindungsstellen annimmt, soll hingegen die benzoide Komponente, um

¹⁾ Ann. Chem. 368, 271 (1909).

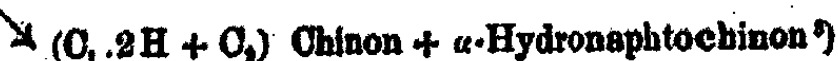
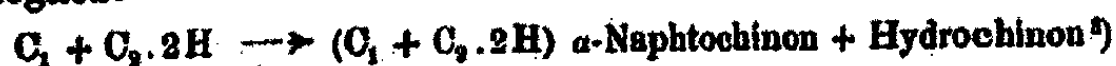
genannten Beziehungen Rechnung zu tragen, mit den Nebenvalenzen der ungesättigten Kohlenstoffatome gebunden sein. Ich glaube doch, daß es bezüglich der Bindung der Bestandteile bei der sog. Chinhydronebildung darauf ankommt, was an das Chinon addiert wird, und daß sich diesbezüglich ein Phenol ganz anders verhalten wird, als ein Kohlenwasserstoff. Bei den Chinhydrone im engeren Sinne, d. h. bei Additionsprodukten, die Chinone mit Phenolen bilden, wird man bei den Chinonen auf Grund von Erfahrungen annehmen können, daß als Bindungsstelle die Carbonylsauerstoffatome zu betrachten sind, bezüglich der Phenole aber ist anzunehmen, daß die Hydroxylgruppen bei der Bindung eine Rolle spielen werden. Die Existenz von Additionsverbindungen von Chloranil bzw. Bromanil mit Diäthoxynaphtostilben, sowie von Additionsprodukten der genannten Chinone und Durol sind meines Erachtens keine Gegenbeweise. Diäthoxynaphtostilben besitzt eine ungesättigte Äthylengruppe und beim Durol dürften die paraständigen nicht durch Methylgruppen substituierten Kohlenstoffatome infolge der Inanspruchnahme der anderen vier Kohlenstoffatome durch die Methylgruppen starke freie Valenz aufweisen. Es ist anzunehmen, daß an diesen Stellen die Bindung bei der Addition erfolgt.

Im folgenden will ich der Übersichtlichkeit halber zwischen eigentlichen und gemischten Chinhydrone unterscheiden. Als eigentliches Chinhydrone wäre ein Additionsprodukt, bestehend aus einem Chinon und seinem zugehörigen Hydrochinon zu bezeichnen, es stellt also ein Zwischenprodukt bei der Reduktion eines Chinons zum Hydrochinon, oder bei Oxydation eines Hydrochinons zum Chinon dar. Als gemischtes Chinhydrone hingegen wäre dann ein Additionsprodukt zu betrachten, das ein Chinon mit einem beliebigen Phenol, nur nicht mit dem aus ihm durch Reduktion erhaltenen zweiwertigen Phenol, bilden kann. Bei der Durchsicht der über Chinhydrone vorliegenden Literatur ist es auffällig, daß in den eigentlichen Chinhydrone auf je einen Carbonylwasserstoff eine Hydroxylgruppe kommt, während ein Abweichen hiervon ausschließlich bei gemischten Chinhydrone beobachtet wurde. Dies scheint nicht nur Zufall zu sein, sondern dürfte in innigem Zusammenhang mit obigen Darlegungen stehen. Im folgenden will ich

der Kürze halber das Chinon mit O und das Hydrochinon mit $O.2H$ bezeichnen. Läßt man ein Chinon auf sein zugehöriges Hydrochinon einwirken, so können nur zwei Fälle eintreten, entweder es tritt Chinhydronebildung ein oder nicht.



Läßt man hingegen auf ein Chinon O_1 ein beliebiges Hydrochinon $O_2.2H$ einwirken, so sind vor allem vier Fälle möglich:



Gibt nun aber auch O_1 mit $O_1.2H$ und O_2 mit $O_2.2H$ ein Chinhydrone, so können noch viel mehr Fälle eintreten. Welche Chinhydrone sich bilden werden, wird abhängig sein von den Mengenverhältnissen und ferner von der Größe der Affinitäten, die zwischen den einzelnen Chinonen und Hydrochinonen wirken. Auch wird das Bestreben bestehen, stets das gesättigste System zu bilden.⁴⁾ Wie die Beobachtungen beim Chinon und α -Hydronaphtochinon zeigen, haben die eigentlichen Chinhydrone den Vorzug vor den gemischten.

Bei den eigentlichen Chinhydrone hält sich so zu sagen die Oxydations- und Reduktionskraft der Bestandteile die Wage. Ein gemischtes Chinhydrone hingegen kann aus einem Chinon bestehen, das auf das mit ihm verbundene Hydrochinon oxydierend wirkt. Es fragt sich nun, wirkt das Chinon zuerst oxydierend auf Hydrochinon und treten dann die so neu gebildeten Körper zum gemischten Chinhydrone zusammen, oder tritt zuerst Chinhydronebildung ein und erst bei der Spaltung desselben wird das ursprüngliche Chinon zum Hydrochinon und das Hydrochinon zum Chinon. Um diese Frage zu ent-

¹⁾ Die Chinhydronebildung soll durch die Klammern gekennzeichnet sein.

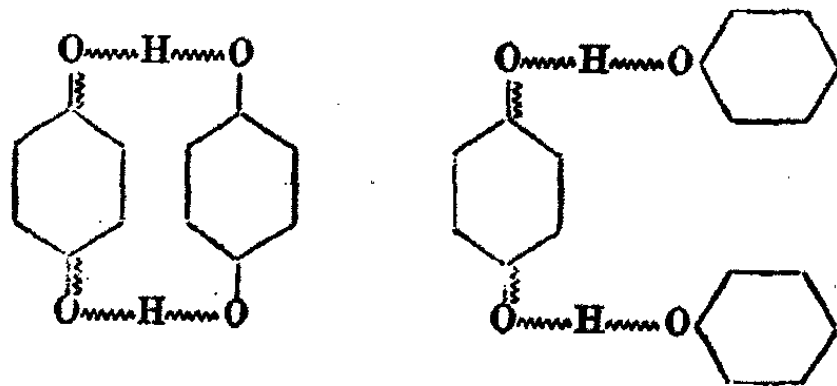
²⁾ Ling u. Backer, a. a. O.

³⁾ Urban, a. a. O.

⁴⁾ Siegmund, a. a. O. S. 1098, 1105.

scheiden, hat Valeur¹⁾ einerseits Thymochinon und Hydrochinon, andererseits Chinon und Thymohydrochinon trocken in einer Reibschale verrieben. Im ersten Fall beobachtete er unmittelbar die granatrote Färbung, die für das gemischte Chinhydrone charakteristisch ist. Im letzteren Falle zeigte sich zuerst eine violette Färbung, die die Bildung von gewöhnlichem Chinhydrone anzeigt. Die Versuche scheinen also zu beweisen, daß zuerst Reaktion eintritt und die so gebildeten Produkte dann erst das gemischte Chinhydrone bilden. Diese Beobachtung steht auch mit der Formel von Pfeiffer in gutem Einklang, sie schließt aber dennoch nicht die Annahme der Bindung der Phenole durch ihre Hydroxylgruppen in den Chinhydrone aus, vielmehr spricht das Bestreben der Chinone, wenn möglich die Hydroxylwasserstoffatome der Phenole an sich zu reißen, für eine solche. Ferner ist auch bei den Chinhydrone, bei welchen mehr oder weniger als eine Hydroxylgruppe auf einen Chinonsauerstoff kommt, ein Zusammenhang durch das Verhältnis, in dem diese Gruppen zueinander stehen, unverkennbar.

Ich stelle mir vor, daß das Chinon in dem Bestreben, Hydroxylwasserstoffatome an sich zu nehmen, in jedem Phenol, das es nicht reduzieren kann, einen chinoiden Zustand zu erzeugen sucht, daran aber durch die benzoide Struktur des Phenolmoleküls gehindert wird.²⁾ Ich halte daher für die beste Chinhydroneformel die von Willstätter mit der Auflösung, daß der Chinonsauerstoff an den Hydroxylwasserstoff gebunden ist.

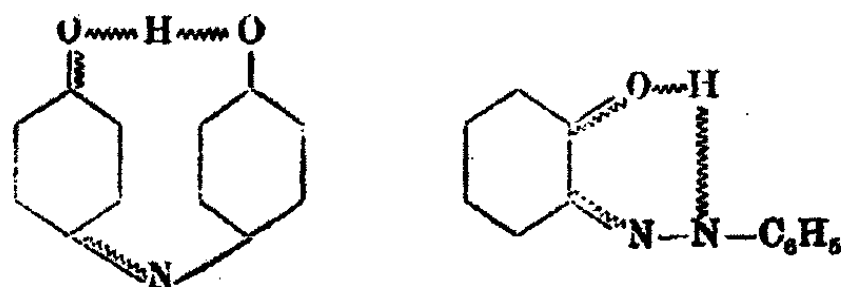


¹⁾ A. s. O.

²⁾ Würde sich der chinoiden Zustand auf den Phenolkern verteilen, so wäre die Verbindung meri-chinoid, wie es Willstätter für das Rot von Wurter annimmt.

Die durch Wellenlinien gekennzeichneten Bindungen werden ihrer Natur und Stärke nach von verschiedenen Faktoren abhängig sein. Vor allem von Anzahl, Natur und Stellung von Substituenten in den Kernen der Komponenten. Auch energetische Einflüsse, wie z. B. Wärme, werden eine große Wirkung haben.¹⁾ Außerdem wird aber auch die Stellung der Sauerstoffatome in den Komponenten zu berücksichtigen sein; denn so gibt z. B. nur das α -Naphtochinon, nicht aber das β -Naphtochinon mit Hydrochinon ein Chinhydrone. Ferner gibt α -Naphtochinon mit Hydrochinon, nicht aber mit Resorcin ein Chinhydrone. Endlich werden auch sterische Hinderungen die Chinhydronebildung erschweren oder hintanhaltend können.

Durch die Formeln von A. v. Baeyer²⁾ für die Triphenylmethanfarbstoffe ist eine Beziehung dieser zu den Chinhydrone geschaffen. Auch bei den Indophenolen und Indaminen, sowie bei den Azofarbstoffen³⁾ kann man einen chinhydroneartigen Zustand annehmen:



Es wären nun noch die anfangs erwähnten „Ausnahmen“ auf Grund obiger Formel zu erörtern. Da diesbezüglich der Literatur zu entnehmende Material nicht groß ist, und auch systematische Versuche über den Einfluß von Substituenten auf die Chinhydronebildung noch nicht gemacht wurden, so wurde zunächst versucht, aus Toluchinon, Thymochinon und den isomeren Xylochinonen mit den drei isomeren Dioxybenzolen gemischte Chinhydrone zu bilden. Dann wurden drei isomere Dioxybenzoesäuren, und zwar die Gentsinsäure, die β -Resorcyssäure und die Protocatechusäure, ferner Orcin und die Gallussäure sowie ihr Äthylester auf ihre Fähigkeit, mit

¹⁾ Ann. Chem. 368, 279 (1909); Ber. 42, 4594 (1909).

²⁾ Ann. Chem. 354, 164 (1907); vgl. Willstätter, a. a. O.; auch H. Haakh, dies. Journ. [2] 82, 551 (1910).

³⁾ Vgl. Gebhard, dies. Journ. [2] 84, 596 (1911); Bucherer, Lehrbuch der Farbenchemie S. 269 (1914).

p-Benzochinon gemischte Chinhydrone zu geben, geprüft. Auch das Verhalten von gechlorten Chinonen gegen Hydrochinon wurde untersucht.

Es sei hier bemerkt, daß die Zusammensetzung der Chinhydrone früher meist bloß durch Elementaranalysen zu ermitteln gesucht wurde. Daß dies zu den größten Irrtümern führen kann, zeigt die Annahme von Wichelhaus¹⁾, der glaubte, daß das gewöhnliche Chinhydrone eine Verbindung von 2 Mol. Chinon und 1 Mol. Hydrochinon sei. Erst als Nietzki²⁾ zeigte, daß Chinon durch Titration mit schwefeliger Säure und Jod bestimmt werden kann, konnte die richtige Formel aufgestellt werden. Elementaranalysen allein sind bei Chinhydrone, deren Komponenten sich nur wenig voneinander in ihrer Zusammensetzung unterscheiden, ganz ungeeignet zur Festlegung einer Formel. Am sichersten und einfachsten ist wohl die Bestimmung des Chinons durch Titration. Außer der angeführten, etwas umständlichen Methode von Nietzki sind jetzt einige gute Methoden bekannt, so die von Valeur³⁾, welche für ätherische Lösungen von Willstätter und Majima⁴⁾ modifiziert wurde, und die Methode von Knecht⁵⁾ mit Titantrichlorid. Letztere wurde vom Verfasser auf das eingehendste geprüft, und sie kann wegen ihrer Einfachheit und Zuverlässigkeit bestens empfohlen werden. Sie wurde auch in vorliegender Arbeit verwendet und z. B. gefunden, daß das bereits bekannte gemischte Chinhydrone aus Thymochinon und Hydrochinon⁶⁾ die Komponenten nicht im Verhältnis 1:1, sondern in dem von 2:3 enthält. Da das Chinhydrone als in granatroten, glänzenden, langen Prismen krystallisierend beschrieben wird, und auch der Schmelzpunkt von 136°—137° stimmt, so ist nicht anzunehmen, daß es sich um zwei verschiedene Körper handelt.

¹⁾ Ber. 5, 849 (1872).

²⁾ Ann. Chem. 215, 182.

³⁾ Compt. rend. 129, 552 (1899); vgl. Siegmond, dies. Journ. [2] 83, 554 (1911).

⁴⁾ Ber. 43, 1174 (1910).

⁵⁾ Ber. 43, 3455 (1910).

⁶⁾ Jackson u. Oenslager, Am. Chem. Journ. 18, 20 (1894) Biltris, Bull. Acad. roy. Belg. [3] 85, 44 (1898); Valeur, Ann. chim. phys. [7] 21, 552 (1900).

Gemischte Chinhydrone aus Toluchinon und den drei isomeren Dioxybenzolen.

Das verwendete Toluchinon wurde durch Sublimation gereinigt und zeigte einen Schmp. von 64° (korr.).

a) Toluchinon + Hydrochinon.

Es wurden äquimolekulare Mengen der Komponenten verwendet; und zwar wurden 0,61 g Toluchinon in Petroläther und 0,55 g Hydrochinon in Äther auf dem Wasserbade gelöst und warm vermischt. Es schieden sich sofort 0,78 g (ca. 92%) rotbraune, metallisch glänzende Blättchen aus. Die Krystalle wurden mit Petroläther gewaschen, getrocknet und analysiert. Schmp. 133°—135°. Die Mutterlauge schied beim vollständigen Verdunsten an der Luft noch weitere Mengen gemischten Chinhydrons neben Chinon ab. Die Analyse (nach Knecht) zeigt, daß in dem gemischten Chinhydrone auf 2 Mol. Toluchinon 3 Mol. Hydrochinon kommen.

I. 0,2024 g verbr. 22,6 ccm TiCl_3 (1 ccm = 0,008808 g Toluchinon).

II. 0,1590 g verbrauchten 17,7 ccm TiCl_3 (Titer wie bei I).

0,1919 g gaben 0,4787 g CO_2 und 0,0126 g H_2O .

1. $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2 = \text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_2$.

2. $2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2 \cdot 3\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2 = \text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_6$.

3. $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2 = \text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_4$.

	Berechnet für:			Gefunden:	
	1.	2.	3.	I.	II.
Toluchinon	52,58	42,50	35,67	42,53	42,39 %
C	67,24	66,90	66,67	67,32	— "
H	5,17	5,23	5,26	5,36	— "

b) Toluchinon + Resorcin.

0,61 g Toluchinon in Petroläther, 0,55 g Resorcin in Äther gelöst, vermischt und etwas eingeengt, gaben 1,04 g (das sind ca. 91% für ein Chinhydrone 1:1) hellrote Blättchen. Zers.-P. 77°—78°.

I. 0,1024 g verbr. 14,25 ccm TiCl_3 (1 ccm = 0,00376 g Toluchinon).

II. 0,0692 g verbrauchten 9,8 ccm TiCl_3 (Titer wie oben).

	Berechnet für		Gefunden:	
	$\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$:		I.	II.
Toluchinon	52,58		52,32	53,23 %

c) Toluchinon + Brenzkatechin.

Die Lösung von 1 Mol. Toluchinon in Petroläther wird in die ätherische Lösung von 1 Mol. Brenzkatechin gegossen

und in einer mit Filtrierpapier bedeckten Schale verdunsten gelassen. Es bilden sich dunkelrote Nadeln. Schmp. 50° bis 51°. Ein Abscheiden von Toluchinon beim völligen Abdunsten wurde nicht beobachtet. Das Chinhydrone ist äußerst leicht zersetzlich, schon bei gewöhnlicher Temperatur sublimiert das Toluchinon. Petroläther löst schon in der Kälte das Toluchinon heraus. Läßt man 1 Mol. Toluchinon auf 2 Mol. Hydrochinon in der oben beschriebenen Weise aufeinander einwirken, so bildet sich bloß ein dunkel gefärbtes Öl. Eine Chinhydronebildung findet nicht statt; die Komponenten scheiden sich beim Abdunstenlassen nebeneinander ab.

0,1427 g verbr. 28,75 ccm TiCl_3 (1 ccm = 0,00257 g Toluchinon).

Berechnet für $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$:	Gefunden:
Toluchinon 52,58	51,78 %.

Gemischte Chinhydrone aus Thymochinon und den drei isomeren Dioxybenzolen.

Das verwendete Thymochinon zeigte den richtigen Schmelzpunkt von 45°—46°.

a) Thymochinon + Hydrochinon.

1 Mol. Thymochinon, in Petroläther gelöst, wurde mit einer ätherischen Lösung von 1 Mol. Hydrochinon vermischt und etwas auf dem Wasserbad eingeengt, bis Krystallisation begann. Es wurden so rubinrote Nadeln mit Glasglanz erhalten. Zers.-P. 137°. Hat man zum Lösen des Hydrochinons zu wenig Äther angewandt, so fallen beim Vermischen der beiden Lösungen weiße Hydrochinonkrystalle aus; man setzt in diesem Falle noch etwas Äther zu und erhitzt am Wasserbad unter Rückfluß kurze Zeit. Die weißen Nadeln des ausgeschiedenen Hydrochinons gehen so bald in die prächtig roten Nadeln des gemischten Chinhydrons über. Läßt man die Mutterlauge verdunsten, so kann man neben der Abscheidung von weiterem gemischtem Chinhydrone deutlich die Krystallisation von überschüssigem Thymochinon wahrnehmen. Unter Berücksichtigung des aus der Mutterlauge abgeschiedenen Chinhydrons ist die Ausbeute, berechnet auf die durch die Analyse gefundene Zusammensetzung, ca. 85%.

0,1840 g verbr. 13,85 ccm TiCl_3 (1 ccm = 0,005056 g Thymochinon).
0,1275 g gaben 0,3259 g CO_2 und 0,0704 g H_2O .

	1.	$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_7 \cdot \text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2 = \text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_9$		
	2.	$2\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_7 \cdot 3\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2 = \text{C}_{32}\text{H}_{36}\text{O}_{24}$		
	3.	$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_7 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2 = \text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{O}_{11}$		
Berechnet für:	1.	2.	3.	Gefunden: ¹⁾
Thymochinon	59,85	49,84	42,71	50,03 %
C	70,07	69,80	69,75	69,71 „
H	6,56	6,38	6,25	6,18 „

b) Thymochinon + Resorcin.

Verreibt man Thymochinon und Resorcin im molekularen Verhältnis miteinander, so erhält man eine intensiv hellrot gefärbte krystallinische Masse. Unter dem Mikroskop sind neben roten Teilchen deutlich noch gelbe Teilchen von Thymochinon wahrzunehmen. Wäscht man die Masse am Filter mit Petroläther, so geht Thymochinon in Lösung. Erhitzt man die Masse mit Petroläther am Wasserbad unter Rückfluß, so geht alles Thymochinon in Lösung und Resorcin bleibt ungelöst zurück. Bringt man letzteres durch Ätherzusatz in Lösung und engt diese dann ein, so erhält man durch Impfen mit einem roten Krystallstück, das man durch Verdunsten von etwas der Lösung auf einem Uhrglase erhalten hat, eine hellrote, etwas klebrige, krystallinische Masse, welche keine einheitlichen Analysenresultate gibt. Der Zusammenhalt von Thymochinon und Resorcin in dem von diesen Komponenten gebildeten Chinhydrone ist so gering, daß Petroläther das gesamte Thymochinon löst und Resorcin zurückbleibt. Das Chinhydrone zersetzt sich bei 43° — 45° und ist bei 55° vollständig geschmolzen.

0,1426 g verbr. 15,8 ccm TiCl_3 (1 ccm = 0,005056 g Thymochinon).
Berechnet für 1:1: 2:3: Gefunden:
Thymochinon 59,85 49,85 54,80 %.

c) Thymochinon + Brenzkatechin.

Löst man 1 Mol. Thymochinon in Petroläther und 1 Mol. Brenzkatechin in Äther und vermischt beide Lösungen, so erhält man bei freiwilligem Eindunsten ein rotes Öl. Das Verdunsten wurde so lange fortgesetzt, bis der Geruch des Lösungsmittels und der des Thymochinons verschwunden war.

¹⁾ Valeur, a. a. O., fand C = 69,96 %, H = 6,96 % und gab dem Körper die Zusammensetzung $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_7 \cdot \text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2$.

Beim innigen Verreiben von Thymochinon und Brenzkatechin tritt unter Rotfärbung Verflüssigung ein.

	Berechnet für 2:3:	Gefunden:
Thymochinon	49,84	48,40 %

Gemischte Chinhydrone aus den drei isomeren Xylochinonen und den Dioxybenzolen.

Das verwendete p-Xylochinon wurde von Kahibaum bezogen und zeigte den Schmp. von 123°—124°. Meta- und ortho¹⁾-Xylochinon wurden aus den entsprechenden Xylidinen durch Oxydation mit Natriumbichromat und Schwefelsäure hergestellt. Die Ausbeute an o-Xylochinon ist äußerst gering. Sie wurden durch Sublimation gereinigt und zeigten die richtigen Schmelzpunkte, und zwar o-Xylochinon einen solchen von 55° und m-Xylochinon von 72°—78°.

a) p-Xylochinon + Hydrochinon.

0,34 g Xylochinon wurde in Petroläther und 0,27 g Hydrochinon in Äther gelöst und die Lösungen vermischt. Es fielen sofort 0,44 g rotbraune (monokline oder trikline) Nadeln aus. Schmp. 153°—156°. Die Ausbeute aus diesem Chinhydrone ist daher, bezogen auf die durch die Analyse gefundene Zusammensetzung, quantitativ. Aus der Mutterlauge schied sich beim freiwilligen Abdunstenlassen Xylochinon aus.

0,1440 g verbrauchten 18,8 ccm TiCl_3 (1 ccm = 0,00297 g Xylochinon).

0,1712 g gaben 0,4242 g CO_2 und 0,0891 g H_2O .



Berechnet für:	1.	2.	3.	Gefunden:
Xylochinon	55,28	45,19	38,20	38,76 %
C	68,29	67,77	67,42	67,57 „
H	5,69	5,65	5,62	5,78 „

b) p-Xylochinon + Resorcin.

Es konnte kein Chinhydrone erhalten werden.

c) p-Xylochinon + Brenzkatechin.

Die Herstellung des Chinhydrone geschah wie unter a, nur fiel dasselbe nicht gleich aus, sondern erst beim langsamen

¹⁾ Nölting u. Forel, Ber. 18, 2679 (1885).

Verdunsten in einer mit Papier bedeckten Krystallisierschale. Es bildet granatrote, monokline Krystalle, die Zwillingbildungen aufweisen. Schmp. 87°.

0,1742 g verbrauchten 22,2 ccm TiCl_3 (1 ccm = 0,00297 g Xylochinon).

Berechnet für $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2$:	Gefunden:
p-Xylochinon 88,20	87,67 %.

d) m-Xylochinon + Hydrochinon.

Die Darstellung dieses Chinhydrone geschieht wie bei a. Es bildet fast schwarze, in der Durchsicht dunkelrote Blättchen. Schmp. 120°—121°.

0,0609 g verbrauchten 7,9 ccm TiCl_3 (1 ccm = 0,00297 g Xylochinon).

Berechnet für $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2$:	Gefunden:
Xylochinon 88,20	88,52 %.

e) m-Xylochinon + Resorcin.

Es konnte kein Chinhydrone erhalten werden.

f) m-Xylochinon + Brenzkatechin.

Die Darstellung geschah wie bei c. Das Chinhydrone bildet lange, rote Nadeln vom Schmp. 44°—45°.

0,0711 g verbrauchten 8,0 ccm TiCl_3 (1 ccm = 0,004244 g Xylochinon).

0,0188 g verbrauchten 2,25 ccm TiCl_3 (1 ccm = 0,004078 g Xylochinon).

Berechnet für $2\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2 \cdot 3\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2$:	Gefunden:
Xylochinon 45,19	47,76 48,71 %.

g) o-Xylochinon + Hydrochinon.

Darstellung wie bei a. Dieses Chinhydrone bildet dunkelrote, glänzende Nadeln mit grünem Flächenschimmer. Schmelzpunkt 118°.

0,0915 g verbrauchten 11,95 ccm TiCl_3 (1 ccm = 0,00812 g Xylochinon).

Berechnet für $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2$:	Gefunden:
Xylochinon 88,20	87,67 %.

h) o-Xylochinon + Resorcin.

Es konnte kein Chinhydrone erhalten werden.

i) o-Xylochinon + Brenzkatechin.

Das Chinhydrone wurde wie unter a angegeben dargestellt und bildete hellrote, glänzende Nadeln vom Schmp. 60°—62°.

- I. 0,0744 g verbr. 7,15 ccm $TiCl_3$ (1 ccm = 0,004388 g Xylochinon).
 II. 0,0566 g verbrauchten 5,42 ccm $TiCl_3$ (Titer wie oben).

	Berechnet für		Gefunden:	
	$2C_8H_8O_2 \cdot 3C_8H_8O_2$	$C_8H_8O_2 \cdot 2C_8H_8O_2$	I.	II.
Xylochinon	45,19	38,20	41,68	41,58 %.

Toluchinon + Tolhydrochinon.

Das Toluchinhydrone erhielt Nietzki¹⁾ durch Vermischen der wäßrigen Lösungen der Komponenten im äquimolekularen Verhältnis und Ausschütteln mit Äther in feinen, fast schwarzen Nadeln. Es wurde nicht analysiert. Schmp. 52°. Ich erhielt es durch Vermischen einer ätherischen Tolhydrochinonlösung mit einer Lösung des Toluchinon (in geringem Überschuß) in Petroläther. Es zeigt das von Nietzki beschriebene Aussehen, schmilzt jedoch bei 96°—97° (korr.).

0,1011 g verbrauchten 12,95 ccm $TiCl_3$ (1 ccm = 0,008856 g Toluchinon).

	Berechnet für $C_7H_8O_2 + C_7H_8O_2$:	Gefunden:
Toluchinon	49,59	49,98 %.

Thymochinon + Thymhydrochinon.

Thymochinhydrone wurde beim langsamen Verdunstenlassen der im äquimolekularen Verhältnis in Äther gelösten Komponenten in dunkelvioletten, fast schwarzen Krystallen erhalten. Schmp. 64°. Es wurde bereits von Liebermann²⁾ sowie von E. Kremser und N. Wakmann³⁾ erhalten und beschrieben, aber nicht analysiert.

0,0879 g verbrauchten 7,9 ccm $TiCl_3$ (1 ccm = 0,002402 g Thymochinon).

	Berechnet für $C_{10}H_{12}O_2 \cdot C_{10}H_{12}O_2$:	Gefunden:
Thymochinon	49,70	50,08 %.

p-Xylochinon + p-Xylohydrochinon.

Es konnte kein Chinhydrone erhalten werden. Bringt man die Petrolätherlösung des Chinons mit der ätherischen Hydrochinonlösung zusammen, so tritt weder eine Farbenvertiefung auf, noch scheiden sich andere Krystalle (abgesehen von Spuren kleiner dunkler Krystalle, die wahrscheinlich von Verunreinigungen der Komponenten herrührten) als die der Komponenten

¹⁾ Ber. 10, 884 (1877). ²⁾ Ber. 18, 8196 (1885).
³⁾ Pharm. Review 26, 329; Chem. Centr. 1910, I, S. 24.

beim Verdunsten ab. Auch beim innigen Verreiben der beiden Substanzen in der Reibschale tritt keine Reaktion ein.

Tabelle A.

	Benzo- chinon	Tolu- chinon	Thymo- chinon	Xylochinone		
				p	m	o
Hydro- chinon	grün 1:1 ¹⁾	rotbraun 2:3	rubinrot 2:3	rotbraun 1:2	fast schwarz, in der Durchsicht dunkelrot 1:2	dunkelrot 1:2
Resorcin	dunkelrot 1:1	hellrot 1:1	hellrot, zwischen 1:1 und 2:3	—	—	—
Brenz- katechin	a) grün ²⁾ 1:1 b) rot 1:2	dunkelrot 1:1	rotes Öl 2:3(?)	granatrot 1:2	hellrot 2:3(?)	hellrot 2:3(?)

Einwirkung von gechlorten Chinonen auf Hydrochinon.

a) Monochlorchinon + Hydrochinon.

Das Monochlorchinon wurde nach den Angaben von Levy und Schultz³⁾ hergestellt und in hellgelben (nicht wie angegeben gelbroten) Krystallen vom Schmp. 57° erhalten. Über die Reaktion zwischen Monochlorchinon und Hydrochinon liegen schon verschiedene Versuche vor. So haben Ling und Baker⁴⁾ aus Hydrochinon und Chlorchinon im molekularen Verhältnis aus ätherischer Lösung unter Erwärmen bronzenfarbene Blättchen vom Schmp. 130° erhalten, aus Chloroform umkrystallisiert Schmp. 130°—135°. Auf Grund einer Chlorbestimmung nehmen sie an, daß das Chinhydrone folgender-

¹⁾ Verhältnis der Komponenten.

²⁾ Das grüne Chinhydrone aus Benzochinon und Brenzkatechin wurde schon vor K. H. Mayer (a. a. O.), von Clermont u. Chautard, Compt. rend. 102, 1073 (1886), hergestellt und durch Elementaranalyse die richtige Zusammensetzung 1:1 gefunden.

³⁾ Ann. Chem. 210, 136 (1881).

⁴⁾ Journ. Chem. Soc. 63, 1314 (1893).

maßen zusammengesetzt ist: $C_6H_3ClO_2 \cdot C_6H_4(OH)_2$. Sie geben ferner an, daß es beim Kochen mit Petroläther in ein Gemisch von gewöhnlichem Chinhydrone und von Dichlorchinhydrone übergeht. J. Schmidlin¹⁾ hält dieses Monochlorchinhydrone für ein Gemisch, dessen Schmelzpunkt je nach der Art der Darstellung und des Lösungsmittels sich ändert. Ich habe dem gegenüber gefunden, daß wenn die kalten Lösungen von Chlorchinon in Petroläther und Hydrochinon in wenig Äther im molekularen Verhältnis miteinander vermischt werden, man schöne bronzefarbene Krystalle vom Schmp. 123° – 124° erhält, welche, unter dem Mikroskop betrachtet, ein durchaus einheitliches Aussehen zeigen. Proben von verschiedenen Versuchen wurden analysiert.

0,1189 g verbrauchten 15,4 ccm $TiCl_3$ (1 ccm = 0,00855 g Chlorchinon).
 0,0847 g verbrauchten 7,9 ccm $TiCl_3$ (1 ccm = 0,002014 g Chlorchinon).
 0,0846 g verbrauchten 5,6 ccm $TiCl_3$ (1 ccm = 0,002014 g Chlorchinon).
 0,1880 g gaben 0,8952 g CO_2 und 0,0682 g H_2O .
 0,1708 g gaben 0,0827 g $AgCl$.

Berechnet für $2C_6H_3ClO_2 \cdot 3C_6H_4(OH)_2$:		Gefunden:	
Chlorchinon	46,84	45,98	45,85 45,85 %
C	58,54		58,89 %
H	8,90		8,84 „
Cl	11,54		11,98 „

Beim langsamen Verdunsten der Mutterlauge von obigem Ansatz kann man deutlich das Auskrystallisieren des überschüssigen Chlorchinons wahrnehmen.

b) m-Dichlorchinon + Hydrochinon.

Das m-Dichlorchinon wurde nach den Angaben von Kehrman und Tiesler²⁾ durch Oxydation von Trichlorphenol in langen, gelben Nadeln vom Schmp. 120° erhalten.

0,88 g Dichlorchinon, in Petroläther gelöst, wurden mit 0,55 g einer ätherischen Hydrochinonlösung vermischt. Es schieden sich sofort 0,5 g grüne Krystalle vom Schmelzpunkt 165° aus.

0,1722 g gaben 0,0062 g $AgCl$, entsprechend 0,89 % Cl.
 0,0875 g verbrauchten 14,2 ccm $TiCl_3$ (1 ccm = 0,002907 g Chinon), entsprechend 47,8 % Chinon, für gewöhnliches Chinhydrone berechnen sich 49,54 % Chinon.

¹⁾ Ber. 44, 1704 (1911).

²⁾ Dies. Journ. [2] 40, 481.

Kocht man die Krystalle mit Benzol und läßt etwas erkalten, so scheiden sich weiße Nadeln ab, welche den Schmelzpunkt von Hydrochinon zeigen. Das Produkt stellt also ein etwas verunreinigtes, gewöhnliches Chinhydrone dar.

Beim Verdunsten der Mutterlauge erhält man lange, braune Nadeln mit rötlichem Schimmer, die sich identisch erwiesen mit dem von Ling und Baker hergestellten m-Tetrachlorchinhydrone. Schmp. 185°. Zur Kontrolle wurde dieses Chinhydrone aus den Komponenten hergestellt und zeigte die von Ling und Baker angegebene Zusammensetzung.

0,1197 g verbr. 12,72 ccm TiCl_4 (1 ccm = 0,00474 g Dichlorchinone).

Berechnet für $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2\text{O}_2, \text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2\text{O}_2$:	Gefunden:
Dichlorchinone 50,11	50,80 %

c) Trichlorchinone + Hydrochinone.

Die zwei Substanzen wurden, wie bei vorstehendem Versuch beschrieben, aufeinander einwirken gelassen. Es schieden sich grüne Krystalle vom Schmp. 167° ab, die sich als gewöhnliches Chinhydrone erwiesen.

0,0502 g verbrauchten 16,8 ccm TiCl_4 (1 ccm = 0,001526 g Chinone).

Berechnet für $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2, \text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$:	Gefunden:
Chinone 49,54	49,56 %

d) Tetrachlorchinone + Hydrochinone.

Das Chloranil wurde in Benzol gelöst und die ätherische HydrochinoneLösung langsam zutropfen gelassen. Es schied sich gewöhnliches Chinhydrone aus. Schmp. 164°.

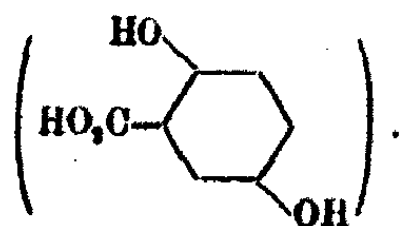
0,0509 g verbrauchten 14,22 ccm TiCl_4 (1 ccm = 0,001782 g Chinone).

Berechnet für $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2, \text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$:	Gefunden:
Chinone 49,54	48,80 %

Aus den Mutterlauge schieden sich beim Verdunstenlassen neben gelben Blättchen von Chloranil weiße Krystalle vom Schmp. 230° aus. Der Schmelzpunkt des Tetrachlorhydrochinone ist 232°.

Gemischte Chinhydrone aus Benzochinon und Dioxy-carbonsäuren.

a) Chinon + Gentisinsäure,



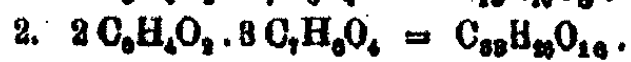
0,27 g Chinon wurden in Petroläther und 0,38 g Gentisinsäure wurden in Äther unter Erwärmen am Wasserbade gelöst und die Lösungen vermischt. Es fielen sofort 0,44 g eines gemischten Chinhydrons in dunkelroten, fast schwarzen Nadeln aus. Es zeigte keinen scharfen Schmelzpunkt, sondern zersetzte sich beim Erhitzen allmählich unter Braunfärbung.

Läßt man die Mutterlauge vollständig verdunsten, so kristallisiert neben weiterem gemischtem Chinhydrone Chinon aus.

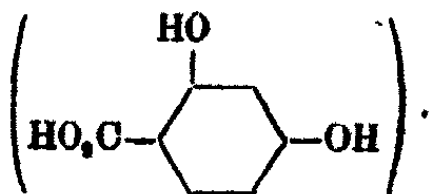
0,0857 g verbrauchten 6,8 ccm TiCl_3 (1 ccm = 0,0088 g Chinon).

0,0789 g verbrauchten 6,2 ccm TiCl_3 (Titer wie oben).

0,1791 g gaben 0,8808 g CO_2 und 0,0584 g H_2O .



Berechnet für:	1.	2.	3.	Gefunden:	
Chinon	41,22	81,86	25,96	25,18	25,97 %
C	59,54	58,41	57,69	57,98 %	
H	3,91	3,88	3,84	3,62 „	

b) Chinon + β -Resorcyssäure,

Aus der Literatur ist zu entnehmen, daß β -Resorcyssäure aus Äther in Nadeln mit 3 Mol. Wasser, aus Wasser mit $\frac{1}{2}$ Mol. Wasser in Prismen oder mit $2\frac{1}{2}$ Mol. Wasser in Nadeln kristallisiert. Sie hält stets $1\frac{1}{2}$ Mol. Wasser zurück, von dem es an der Luft 1 Mol. verliert. Schmp. wasserfrei 204° — 206° .

Käufliche β -Resorcyssäure wurde entwässert durch Trocknen bei 110° bis zur Gewichtskonstanz.

0,9952 g verloren so 0,1428 g an Gewicht.

Berechnet für $C_7H_6O_4 + 1\frac{1}{2}H_2O$:		Gefunden:
Wasser	14,85	14,91 %.

Zur Herstellung eines gemischten Chinhydrone wurden 0,27 g Chinon in Petroläther und 0,38 g entwässerte β -Resorcylsäure in Äther unter Erwärmen am Wasserbad gelöst und die zweite Lösung in die erste gegossen. Es fielen sofort 0,3 g kleine, zinnberrote Prismen aus. Sie zeigten keinen scharfen Schmelzpunkt; bei 187° beginnen sie farblos zu werden, beim weiteren Erhitzen werden sie schwarz.

0,0625 g verbrauchten 5,9 ccm $TiCl_3$ (1 ccm = 0,002706 g Chinon).

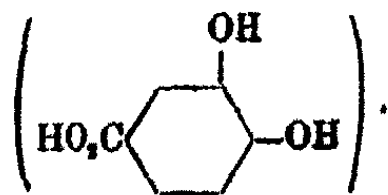
Berechnet für $C_6H_4O_2 \cdot 2C_7H_6O_4$:		Gefunden:
Chinon	25,96	25,54 %.

Auch mit der wasserhaltigen β -Resorcylsäure konnte ein gemischtes Chinhydrone erhalten werden, das dem aus der wasserfreien Säure hergestellten im Äußern vollständig gleich. Die Analyse ergab auch die Übereinstimmung in der Zusammensetzung. Die Darstellung geschah wie oben.

0,0810 g verbrauchten 7,78 ccm $TiCl_3$ (1 ccm = 0,002669 g Chinon).
0,1985 g gaben 0,4097 g CO_2 und 0,0674 g H_2O .

Berechnet für $C_6H_4O_2 \cdot 2C_7H_6O_4$:		Gefunden:
Chinon	25,96	25,68 %
C	57,69	57,74 "
H	3,84	3,87 "

c) Chinon + Protokatechusäure,



Die verwendete Protokatechusäure wurde entwässert.

0,4525 g verloren beim Trocknen bei 110° 0,0517 g an Gewicht.

Berechnet für $C_7H_6O_4 + H_2O$:		Gefunden:
Wasser	10,46	11,42 %. ¹⁾

Die wasserfreie Säure zeigte den richtigen Schmp. von 199° .

Die Herstellung eines gemischten Chinhydrone geschah wie beim vorigen. Hat man etwas zu wenig Äther zum Lösen

¹⁾ Dieser zu hohe Betrag dürfte auf Sublimation der Säure zurückzuführen sein.

der Säure genommen, so fällt dieselbe leicht beim Mischen mit der Chinon-Petrolätherlösung aus. Man setzt in diesem Falle noch etwas Äther hinzu und erwärmt unter Rückfluß am Wasserbad kurze Zeit. Es scheiden sich so dunkelrote, kleine Krystalle aus, die unter vorheriger starker Braunfärbung bei 179°—180° schmelzen. Läßt man die Mutterlauge obigen Ansatzes (1:1) langsam verdunsten, so bilden sich am Boden der Schale schwarze Körner, während am Rande sich hellrote Nadeln abscheiden (vielleicht ein gemischtes Chinhydrone mit größerem Chinongehalt).

0,0584 g verbrauchten 5,2 ccm $TiCl_3$ (1 ccm = 0,002669 g Chinon).
0,1160 g gaben 0,2488 g CO_2 und 0,0897 g H_2O .

Berechnet für $C_6H_4O_2 \cdot 2C_7H_6O_4$:		Gefunden:
Chinon	25,96	25,98 %
C	57,69	57,20 „
H	8,84	8,80 „

Die wasserhaltige Protokatechusäure gab auf dieselbe Weise wie die wasserfreie ein gemischtes Chinhydrone, welches wasserfrei war und sich mit dem vorhergehenden Chinhydrone als identisch erwies. Schmp. 180°.

0,0588 g verbrauchten 5,8 ccm $TiCl_3$ (1 ccm = 0,002669 g Chinon).

Berechnet für $C_6H_4O_2 \cdot 2C_7H_6O_4$:		Gefunden:
Chinon	25,96	26,32 %

Chinon + Orcin.

Da das wasserhaltige Orcin schon bei 58° schmilzt, wurde zuerst bei 30°—40° vorgetrocknet und dann allmählich die Temperatur bis auf 60°—70° gesteigert. Die wasserfreie Verbindung zeigte den Schmp. 107°.

0,8501 g verloren 0,1116 g an Gewicht.

Berechnet für $C_7H_6O_2 + H_2O$:		Gefunden:
Wasser	12,67	13,12 %

Da das wasserfreie Orcin sehr schnell Wasser anzieht, wurde zum Lösen desselben (1 Mol.) durch Destillation über Natrium wasserfrei gemachter Äther verwendet. Diese Lösung wurde dann in eine Lösung von Chinon (1 Mol.) in Petroläther eingetragen. Es schieden sich nach einigem Stehen dunkelrote, glänzende Prismen aus. Die Substanz beginnt bei 83° bis 84° weich zu werden unter Zersetzung und ist bei 104° vollständig geschmolzen.

Zur Analyse wurde die Substanz im Exsiccator über Phosphorperoxyd 1—2 Stunden lang getrocknet.

0,0588 g verbr. 10,28 ccm TiCl_4 (1 ccm = 0,004666 g Chinon).

0,1260 g gaben 0,8069 g CO_2 und 0,0558 g H_2O .

Berechnet für $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2 \cdot \text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2$:		Gefunden:
Chinon	46,55	46,12 %
C	67,24	66,96 „
H	5,17	4,94 „

Auch das wasserhaltige Orcin gibt ein Chinhydrone. Beim Eintragen einer Lösung des Orcins in Äther in eine Lösung von Chinon in Petroläther schieden sich sofort rote Öltröpfchen, die von kleinen roten Krystallen durchsetzt waren, aus. Es wurde von diesen abgossen und die Lösung langsam freiwillig verdunsten gelassen. Es bildeten sich so schöne dunkelrote, farnkrautartige Krystalle.

0,0684 g verbrauchten 10,8 ccm TiCl_4 (1 ccm = 0,002669 g Chinon).

Berechnet für $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2 \cdot \text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$:		Gefunden:
Chinon	48,20	48,86 %

Chinon + Gallussäure.

4,8175 g wurden bei 100° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Gewichtsverlust 0,4188 g.

Berechnet für $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O}$:		Gefunden:
Wasser	9,57	9,57 %

0,27 g Chinon und 0,42 g wasserfreie Gallussäure wurden in Essigäther gelöst und die Lösung in einer Schale langsam bei gewöhnlicher Temperatur abdunsten gelassen. Anfänglich scheiden sich am Rand schön rote Krystalle aus (wahrscheinlich ein gemischtes Chinhydrone), bald aber bilden sich braune Krusten, und wenn fast völlig abgedunstet, hinterbleibt ein braunes Öl, das von grünen, gut ausgebildeten Krystallen durchsetzt ist. Sie wurden nach Waschen mit Petroläther analysiert.

0,0286 g verbrauchten 4,08 ccm TiCl_4 (1 ccm = 0,00288 g Chinon).

Berechnet für $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2 \cdot \text{C}_7\text{H}_6\text{O}_5$:		Gefunden:
Chinon	49,54	48,92 %

Die Analyse, wie auch der Schmelzpunkt und das Aussehen zeigen, daß es sich um gewöhnliches Chinhydrone handelt. Das Chinon wirkt oxydierend auf die Gallussäure und ver-

wandelt sich dabei in gewöhnliches Chinhydrone. Die wasserhaltige Gallussäure gibt dasselbe Resultat.


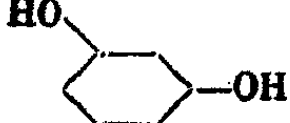
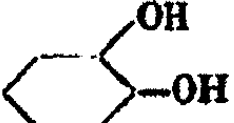
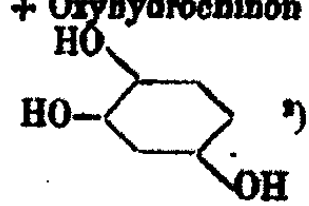
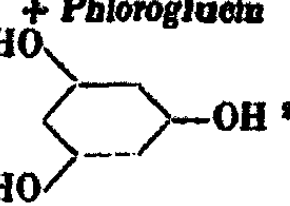
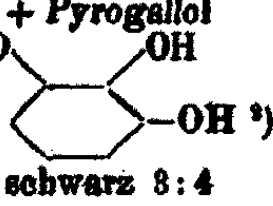
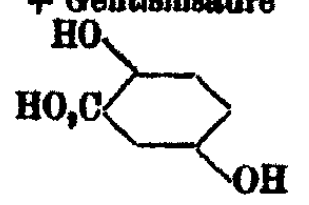
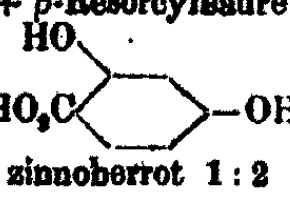
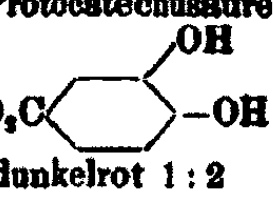
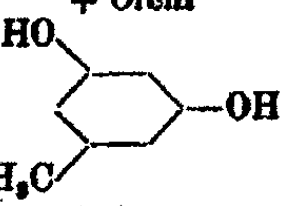
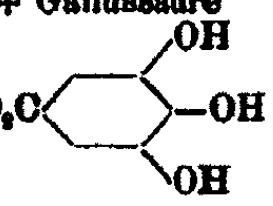
Chinon + gallussaures Äthyl.

Chinon und gallussaures Äthyl wurden in Essigäther gelöst aufeinander einwirken gelassen. Es bildete sich beim Abdunsten der Lösung gewöhnliches Chinhydrone.

0,0712 g verbrauchten 12,5 ccm TiCl_3 (1 ccm = 0,00288 g Chinon).

Berechnet für $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$:
 Chinon 49,54 Gefunden: 49,68 %.

Tabelle B.

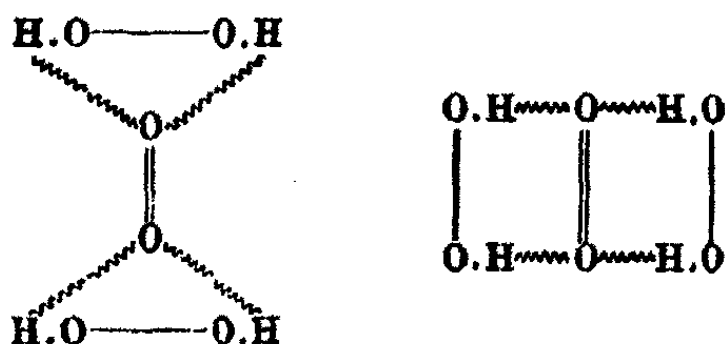
Benzochinon	+ Hydrochinon  grün 1:1 ¹⁾	+ Resorcin  rot 1:1	Brenzkatechin  grün 1:1, rot 1:2	
	+ Oxyhydrochinon  grün 8:4 ²⁾	+ Phloroglucin  rot 8:2 ²⁾	+ Pyrogallol  schwarz 8:4 ²⁾	
	+ Gentsinsäure  dunkelrot, fast schwarz 1:2	+ β -Resorcylsäure  zinnoberrot 1:2	+ Protocatechusäure  dunkelrot 1:2	
	-	+ Orcin  dunkelrot 1:1	+ Gallussäure  wirkt reduzierend	

Diese Versuche zeigen von neuem wieder, daß die früher angenommene Regel, wonach in den Chinhydrone und Pheno-chinone stets eine Hydroxylgruppe auf jeden Chinonsauerstoff

¹⁾ Additionsverhältnis von Chinon: Phenol.

²⁾ Siegmund, dies Journ. [2] 83, 558 (1911); vgl. Clermont u. Chautard, a. a. O.

komme, nicht aufrecht zu erhalten ist. Sie zeigen aber auch, daß die Addition nicht willkürlich erfolgt. In den gemischten Chinhydrone aus Toluchinon, Thymochinon und den Xylochinonen ist, wie die stöchiometrischen Verhältnisse in Tabelle A übersichtlich zeigen, deutlich der Einfluß der Alkylgruppen auf das Additionsvermögen des Chinons zu erkennen. Ein Molekül eines Xylochinons addiert doppelt so viel Moleküle Hydrochinon wie ein Molekül Benzochinon. Das Toluchinon und das Thymochinon nehmen mit dem Additionsverhältnis von 2:8 eine Zwischenstellung ein. Daß sich das Thymochinon gleich dem Toluchinon, und nicht wie die Xylochinone verhält, zeigt, daß die Isopropylgruppe bei der Chinhydronebildung keinen anderen Einfluß als das Wasserstoffatom ausübt, was auch einzusehen ist. Beim gewöhnlichen Chinhydrone kommt je eine Hydroxylgruppe auf einen Chinonsauerstoff. Da im Toluchinon der eine Sauerstoff bezüglich seiner freien Valenz als unverändert anzunehmen ist, wird er auch eine Hydroxylgruppe des Hydrochinons binden. Auf den bezüglich seiner freien Affinität beeinflussten Sauerstoff kämen dann zwei Hydroxylgruppen. Dies stimmt auch vollkommen mit dem Additionsverhältnis bei den Xylochinonen mit Hydrochinon überein, von dem Xylochinon sind beide Sauerstoffatome beeinflusst, folglich kommen auf jeden zwei Hydroxylgruppen. Bezüglich der Bindung der zwei Hydroxyle bleibt die Frage offen, ob diese Hydroxyle denselben oder zwei verschiedenen Hydrochinonmolekülen angehören. Für das Xylochinon-hydrochinon könnte man diese zwei Möglichkeiten schematisch wie folgt ausdrücken:



Die entsprechenden Formeln für das Tolu- bzw. Thymohydrochinon lassen sich im Raume gut vorstellen.

Nach den eingangs gemachten Erörterungen muß man annehmen, daß die den Methylgruppen benachbarten Chinon-

sauerstoffatome bezüglich der freien Valenz zwar geschwächt, ihre Additionsfähigkeit sauren Gruppen gegenüber durch die basisch wirkenden Methylgruppen verstärkt wird. Man kann also so zu sagen im gewöhnlichen Chinhydrone durch Einführung zweier Methylgruppen in den Chinonkern die Additionsfähigkeit jedes Carbonylsauerstoffes um eine Hydroxylgruppe erhöhen. Wie Tabelle B zeigt, erreicht man den gleichen Effekt bei gleicher chinoider Komponente durch Einführung einer Carboxylgruppe in die benzoide Komponente. Bei den Chinhydrone aus Benzochinon und den dreiwertigen Phenolen kommt die Beziehung zwischen der Anzahl der Chinonsauerstoffatome und der Phenolhydroxyle auch deutlich zum Ausdruck. So wurde gefunden, daß diese Gruppen bei dem Chinhydrone aus Chinon und Phloroglucin im Verhältnis 1:1 zueinander stehen. In den gemischten Chinhydrone, die Chinon mit Oxyhydrochinon und mit Pyrogallol bildet, kommen auf jeden Chinonsauerstoff zwei Hydroxylgruppen.

Monochlorchinon verhält sich Hydrochinon gegenüber anfänglich wie Toluchinon, indem es mit demselben ein gemischtes Chinhydrone, in welchem die Komponenten im selben Verhältnis zueinander stehen, bildet. Dieses Chinhydrone ist in Lösungen jedoch sehr unbeständig; indem das Chlorchinon auf das Hydrochinon oxydierend wirkt, bildet sich ein Gemisch von gewöhnlichem Chinhydrone und Dichlorchinhydrone. m-Di-, Tri- und Tetrachlorchinon vermögen mit Hydrochinon keine gemischten Chinhydrone zu bilden, sie wirken auf letzteres sofort reduzierend. Dies Verhalten kann man gut durch die Erhöhung der Verwandtschaft der Chinonsauerstoffe zum Wasserstoff durch den Einfluß des negativen Chlors erklären.

J. Schmidlin¹⁾ sagt gelegentlich seiner Erörterungen über die Reaktion zwischen Chinon und Chlorwasserstoff, daß bei allen Chinhydrone und ähnlichen Verbindungen, bei denen die Hydrochinonkomponente von der Chinonkomponente verschieden ist, die Möglichkeit offen bleibt, daß infolge innerer Oxydation zwei Chinone und zwei Hydrochinone entstehen, die ein Gemisch von vier verschiedenen Chinhydrone bilden

¹⁾ A. a. O.

370 Grossmann: Einw. der drei isom. Aminophenole etc.

können. Diese Ansicht gilt für das Monochlorchinhydron, da die Reaktion



umkehrbar ist. Für die meisten in dieser Arbeit hergestellten gemischten Chinhydrone gilt sie jedoch nicht, da die entsprechenden Reaktionen nicht umkehrbar sind, z. B.



Diese Reaktion verläuft nur im Sinne der Gleichung und nicht umgekehrt. Auch zeigen die einzelnen Chinhydrone unter dem Mikroskope ein durchaus einheitliches Gepräge, und man kann sich ihrer zu qualitativen mikrochemischen Analysen¹⁾ auf das beste bedienen.

Über die Einwirkung der drei isomeren Aminophenole auf α -Naphtochinon;

von

Emil Grossmann.

[Mitteilung aus dem Laboratorium für Chem. Technologie organ. Stoffe d. k. k. Techn. Hochschule in Wien.]

Wie aus der vorhandenen Literatur über die Reaktion zwischen Aminen und Chinonen der Naphtalinreihe zu entnehmen ist, führt die Einwirkung zumeist zu den wohl charakterisierten Anilidochinonen.

Die Arbeiten von Plimpton²⁾, Elsbach³⁾, Leicester⁴⁾, Balzer⁵⁾, Zincke-Kegel⁶⁾, Liebermann und Schlossberg, Miller, Hughes, Meldola⁷⁾, Kronfeld⁸⁾ und Hauschka⁹⁾, in welchen die verschiedensten Aminbasen mit α -Naphtochinon, sowie mit dessen Halogen-, Oxy- und Amino-derivaten in Reaktion gebracht wurden, führen zu den über-

¹⁾ Vgl. H. Behrens, Mikrochemische Analyse organ. Verb., 1896. Erstes Heft.

²⁾ Ber. 12, 1645.

³⁾ Ber. 15, 690, 1810.

⁴⁾ Ber. 23, 1797, 2797.

⁵⁾ Ber. 14, 1901.

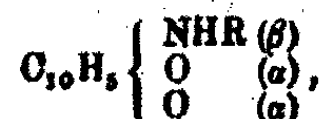
⁶⁾ Ber. 21, 1099.

⁷⁾ Ber. 32, 2101.

⁸⁾ Ber. 17, 715.

⁹⁾ Dies. Journ. [2] 90, 447.

einstimmenden Resultaten in der Entstehung von Monaniliden vom Typus



wo im Chinonkern ein Wasserstoffatom durch den Aminrest substituiert ist. In der Naphtalinreihe sind bisher nur vereinzelte Fälle einer Anilbildung und zwar in der β -Naphtochinonreihe bekannt, ebenso Anilidonaphtochinonanile, wo also ein primäres Amin in der Weise auf das Naphtochinon einwirkt, daß die Aminogruppe mit dem Chinonsauerstoff in Reaktion tritt, im zweiten Falle, der Anilidoanilbildung, zwei Moleküle Amin in zweifacher Weise einwirken.

In der α -Naphtochinonreihe sind also nur Monanilide bekannt; da der Aminrest nur die 2- oder 3-Stellung ersetzen kann, andererseits aber bisher bei der Bildung von Dianiliden in der Benzochinonreihe die zweifache Substituierung nur bei unbesetzter p-Stellung erfolge, so scheint ein zweifacher Eintritt von Aminresten in der o-Stellung auch im Naphtochinon ausgeschlossen.

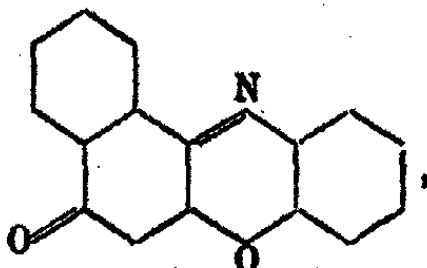
Meine Aufgabe sollte es nun sein, die drei isomeren Aminophenole auf α -Naphtochinon einwirken zu lassen. Mit Rücksicht auf die oben erwähnte Eigenschaft des α -Naphtochinons führte ich meine Versuche in alkoholischer Lösung mit dem Verhältnis der Komponenten 2 Mol. α -Naphtochinon und 1 Mol. Aminophenol durch. Es tritt je 1 Mol. Chinon mit je einem Molekül Aminophenol unter Bildung des Monanilids zusammen, während das zweite angewandte Chinonmolekül als Oxydationsmittel dient.

Zincke und Hebebrand¹⁾ haben in einer Arbeit „zur weiteren Charakterisierung der Chinone“, die Einwirkung von Aminophenolen auf Benzochinon ausgedehnt. Sie kamen zu dem Ergebnis, wenn die Aminogruppe und die Hydroxylgruppe im Aminophenol in p- oder m-Stellung stehen, die Dianilidobenzochinone entstehen, hingegen bei o-Stellung dieser Gruppen das Benzochinon auf das Aminophenol oxydierend wirkt unter Bildung von Basen, in welchen mehrere Moleküle Aminophenol, sowohl unter Beteiligung der Aminogruppe, als auch

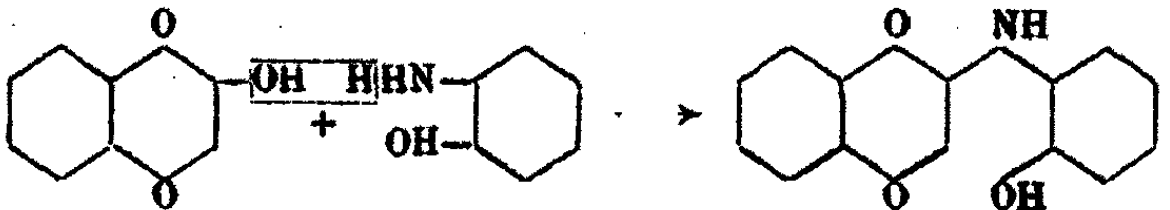
¹⁾ Ann. Chem. 226, 60.

der Hydroxylgruppe zu einem mehrfachen Ringkomplex oxydiert werden. Ich erhielt bei meinen Versuchen durchwegs mit allen drei Isomeren des Aminophenols Oxyanilido- α -naphtochinone, also ebenso auch beim *o*-Aminophenol, da das α -Naphtochinon gegen *o*-Aminophenol geringer oxydierend wirkt, als das Benzochinon, welches in diesem Falle die Anilidbildung verhindert.

Kehrmann¹⁾, welcher bei der Einwirkung von β -Oxy- α -naphtochinon auf *o*-Aminophenol in essigsaurer Lösung zu dem α -Naphthophenoxazon



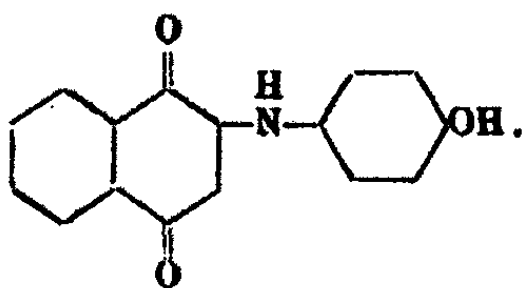
gelangte, führt an, daß bei Durchführung der Reaktion in alkoholischer Lösung gleichzeitig eine Substanz daneben entstehe, die dem Anilid entspreche, welche durch Wasseraustritt aus β -Oxy- α -naphtochinon und *o*-Aminophenol entsteht:



Die von mir bei meinen Versuchen erhaltenen Oxyanilido- α -naphtochinone sind im allgemeinen schön krystallisierende Substanzen, welche sich in bezug auf Löslichkeit, Aussehen, Farbe und chemisches Verhalten ziemlich gleichen. Sie tragen vermöge der enthaltenen Hydroxylgruppe den Typus eines Phenols.

Experimenteller Teil.

p-Oxy-2-anilido- α -naphtochinon,



¹⁾ Ber. 28, 854.

Es wurden die heißen, alkoholischen Lösungen von α -Naphtochinon und p-Aminophenol im Verhältnis 2 Mol. zu 1 Mol. vereinigt, wodurch eine tiefe Rotfärbung entstand. Die Lösung wurde zur Vervollständigung der Reaktion mehrere Stunden lang am Rückflußkühler gekocht, daselbst langsam erkalten gelassen, wobei sich eine krystallinische, rot gefärbte Masse abschied. Dieselbe wurde abfiltriert, mit heißem Wasser gewaschen, bis die Waschflüssigkeit farblos durchging, weiter mit warmem Petroläther, dann mit Alkohol-Äther überdeckt. Der Niederschlag wurde in heißem Alkohol wieder gelöst und durch Abkühlen umkrystallisiert, wobei das Anilidochinon rein, einheitlich in schönen dunkelroten Nadeln erhalten wurde, die nach dem Trocknen über konz. Schwefelsäure im Vakuum der Analyse unterworfen wurden. Aus Nitrobenzol umkrystallisiert, erhielt ich rote, sich fächerartig vereinende Krystallnadeln. Schmp. 225°.

Das Anilid ist in Wasser und Petroläther unlöslich, in Benzol, Äther, Alkohol, Nitrobenzol, Aceton, Chloroform ziemlich löslich, leicht löslich in Eisessig, Essigäther und Pyridin. In wäßrigen Alkalien, Ammoniak und Alkalikarbonaten wird es mit schön azurblauer Farbe gelöst, von konz. Säuren mit kirschroter Farbe. Gegen Reduktionsmittel, wie schwefelige Säure, Zinnchlorür, Titanchlorür, verhält sich das Anilid wie ein Farbstoff, indem sich bei der Reduktion der Leukokörper desselben zu bilden scheint, unter Aufhebung der chinoiden Bindung. An der Luft kehrt die ursprüngliche Rotfärbung bald wieder zurück. Es gelang mir nicht, die Leukoverbindung zu isolieren, wegen der großen Löslichkeit, ferner wegen der leichten Rückoxydation.

Analyse der durch Umkrystallisation gereinigten Nadeln.

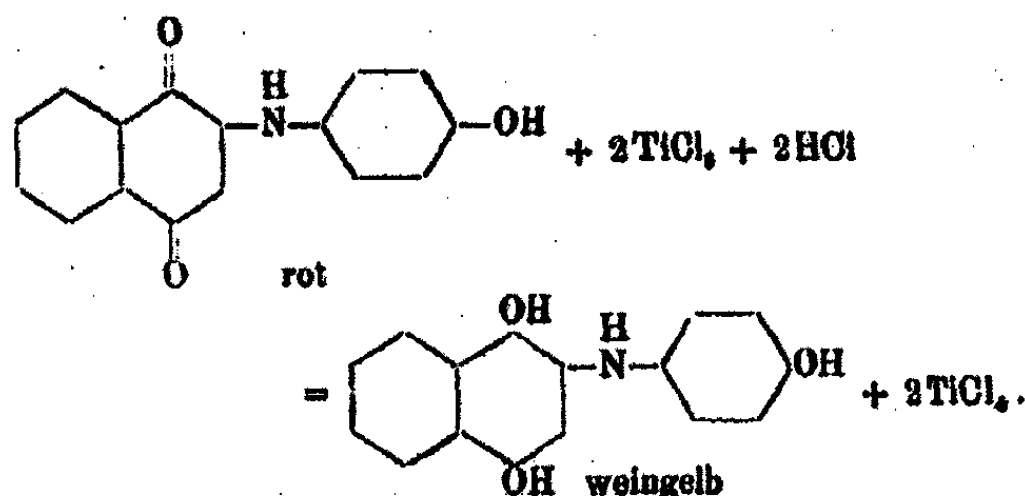
- I. 0,1204 g gaben 0,8201 g CO₂ und 0,0457 g H₂O.
 II. 0,1101 g gaben 0,2926 g CO₂ und 0,0420 g H₂O.
 III. 0,1088 g gaben 5,2 ccm N bei 18° und 744 mm.

	Berechnet für C ₁₂ H ₁₁ NO ₂ :	Gefunden:		
		I.	II.	III.
C	72,45	72,50	72,48	— %
H	4,15	4,24	4,26	— „
N	5,28	—	—	5,37 „

Zur Analyse verwendete ich auch die Überführung des chinoiden Körpers in seine Leukoverbindung durch Reduktion

374 Grossmann: Einw. der drei isom. Aminophenole etc.

mit einer salzsauren Titanchloridlösung nach der Methode von Knecht und Hibbert¹⁾, welche auf Naphtochinon gestellt ist und so die dem Anilid entsprechende Naphtochinonmenge ergab. Um den Endpunkt der Titration deutlich wahrzunehmen, verwendete ich als Indikator Saffranin E. Die Reduktion erfolgt nach der Gleichung:



- I. 0,1047 g Anilid, in Alkohol gelöst, verbrauchten 18,8 ccm TiCl_3 -Lösung vom Titer 0,004666, bezogen auf Naphtochinon.
 II. 0,0760 g verbrauchten 8,9 ccm TiCl_3 -Lösung vom Titer 0,005089.

Berechnet für	Gefunden:	
$\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NO}_2$	I.	II.
Naphtochinon 59,8	59,8	59,8 %

Ich verwendete bei all meinen Versuchen als Lösungsmittel Alkohol und nicht Wasser, da die beiden Komponenten im letzteren schwer löslich sind, und da voraussichtlich in beiden Fällen ein und dasselbe Produkt resultiert und nicht wie in der Benzochinonreihe Mono- und Disubstitutionsprodukte entstehen, von welchen erstere in Alkohol gewöhnlich löslich sind, hingegen letztere, die sich gleichzeitig gebildet haben, ausfallen.

Ich führte doch auch den Versuch in wässriger Lösung durch; die Reaktion verlief aber äußerst träge, indem erst nach ca. 2 Monaten eine hinreichende Menge rotbrauner Flocken ausgefallen war. Ich benutzte diesen zweimonatigen Versuch in wässriger Lösung auch zur quantitativen Bestimmung der Anfangs- und Endprodukte, um den quantitativen Reaktionsverlauf kennen zu lernen.

2,781 g α -Naphtochinon wurden in 1000 ccm, und 1 g p-Aminophenol in 200 ccm heißem Wasser gelöst, die Lösungen

¹⁾ Ber. 43, 8455.

wurden vereinigt und an einem dunklen Ort stehen gelassen. Die Flüssigkeit trübte sich nach einigen Tagen und nach ungefähr 2 Monaten wurden die ausgeschiedenen, rotbraunen Flocken abfiltriert, mit heißem Wasser gewaschen und mit Alkohol-Äther überdeckt.

Die Ausbeute an Anilid betrug 1,89 g.

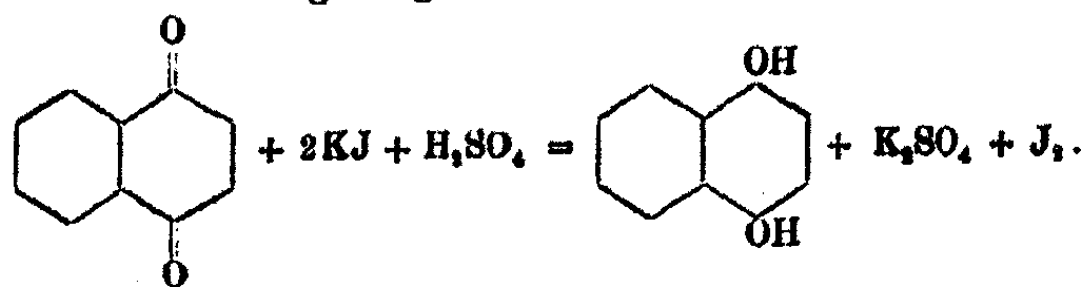
Die Flocken wurden in genau 100 ccm Alkohol gelöst und in 10 ccm Lösung davon durch Titration mit Titanlösung der Gehalt an Anilid bestimmt.

10 ccm verbrauchten 20,25 ccm TiCl_3 -Lösung vom Titer 0,0040879.

Das entspricht 0,082779 g Naphtochinon, d. i. 0,1894 g Anilid,
in 100 ccm 1,894 g ..

Das Filtrat samt Waschwasser, welches noch gelb gefärbt war, füllte ich auf 2000 ccm auf und bestimmte in aliquoten Teilen durch Titration das noch enthaltene α -Naphtochinon, andererseits das entstandene α -Naphtohydrochinon.

Das Naphtochinon wurde nach Willstätter und Majina¹⁾ auf jodometrischem Wege bestimmt, indem in saurer Lösung die Menge freies Jod bestimmt wurde, welche durch das Chinon nach der Gleichung freigemacht wird:



100 ccm des Filtrates wurden mit einigen Kubikzentimeter einer 80prozent. Jodkaliumlösung versetzt, angesäuert und das freiwerdende Jod mit Natriumthiosulfat bestimmt.

100 ccm benötigten 6,7 ccm $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung.

(1 ccm $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$... 0,01848 g J ... 0,008385 g Naphtochinon, 1 g Naphtochinon = 1,6076 g Jod).

Das entspricht 0,05617 g Naphtochinon,
in 2000 ccm 1,124 g ..

In weiteren 100 ccm wurde das Naphtochinon durch Titration mit TiCl_3 -Lösung ermittelt.

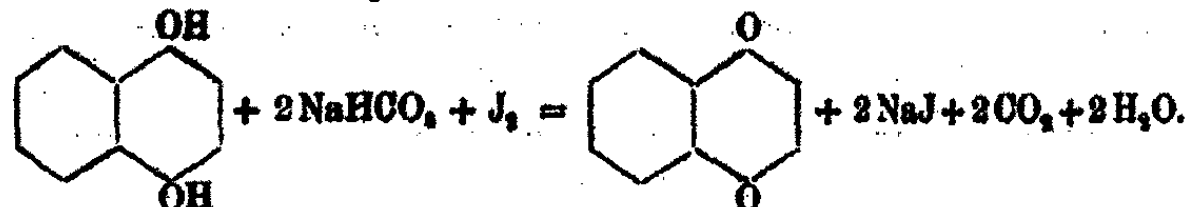
100 ccm verbrauchten 18,8 ccm TiCl_3 -Lösung vom Titer 0,0040879.

Das entspricht 0,05641 g Naphtochinon,
in 2000 ccm 1,128 g ..

¹⁾ Ber. 48, 1174.

376 Grossmann: Einw. der drei isom. Aminophenole etc.

Die Bestimmung des Naphtohydrochinons erfolgte jodometrisch nach Wieland¹⁾ in hydrocarbonatalkalischer Lösung nach der Gleichung:



100 ccm des Filtrats wurden mit NaHCO_3 versetzt und bis zur beginnenden Bläuung der mit Stärkekleister versetzten Lösung Jodlösung zufließen gelassen (Tüpfelprobe).

100 ccm brauchten 5,6 ccm J-Lösung (1 ccm = 0,007472 g Naphtohydrochinon).

Das entspricht . . . 0,04184 g Naphtohydrochinon,
in 2000 ccm . . . 0,8368 g

Ferner wurden weitere 100 ccm mit Zink und Schwefelsäure reduziert, vom Zink abfiltriert, dann mit einem Überschuß von NaHCO_3 versetzt und schließlich das Gesamthydrochinon auf gleiche Weise durch Oxydation mit Jodlösung ermittelt.

100 ccm brauchten 18,2 ccm J-Lösung (1 ccm = 0,007472 g Naphtohydrochinon).

Das entspricht . . . 0,09888 g Naphtohydrochinon,
in 2000 ccm . . . 1,976 g

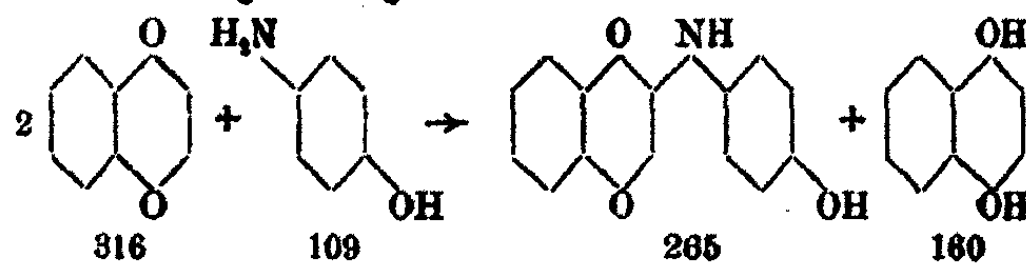
Sämtliche Titrationen wurden im Kohlensäurestrom ausgeführt.

Im Filtrat wurden gefunden:

α -Naphtochinon	1,126 g	das entspr.	1,1547 g Naphtohydrochinon,
α -Naphtohydrochinon	0,8368 g		0,8368 g
Gesamthydrochinon	1,976 g	Summe	1,9916 g Naphtohydrochinon.

Eingewogenenes Naphtochinon	. . .	2,781 g
unverändertes	"	1,126 g
reagiertes	"	1,655 g.

Die Reaktionsgleichung lautet nun:



Berechnet:	1,655	1,8927	0,84 g
Gefunden:	1,655	1,894	0,836 "
Naphtochinon berechnet für Ausbeute	. . .	1,89	0,84 "

¹⁾ Ber. 43, 715, 716.

Aus der Reaktionsgleichung ist zu ersehen, daß also ein Molekül Naphtochinon sich mit einem Molekül Aminophenol vereinigt zu einem Monanilid, während das zweite Chinonmolekül die Rolle des Oxydationsmittels spielt, indem es die zwei freiwerdenden Wasserstoffatome bindet und gleichzeitig in 1,4-Dioxynaphtalin übergeht. Ich versuchte, das oxydierende Chinonmolekül durch ein anderes Oxydationsmittel, wie Wasserstoffsperoxyd zu ersetzen, erzielte aber keinen Erfolg, da dasselbe auf das Aminophenol noch weiter oxydierend wirksam zu sein scheint und pechartige Massen bei einem solchen Versuche resultierten.

Ich versuchte nun, einige Derivate des p-Oxyanilido- α -naphtochinons, seinem Phenolcharakter entsprechend, darzustellen und zwar vor allem Phenolate. Ich stieß aber auf Schwierigkeiten, welche vorerst in der geringen Acidität dieser Phenole ihren Grund haben dürften, indem nämlich die salzbildende Eigenschaft der Hydroxylgruppe durch die Basizität der Amidogruppe zurückgedrängt erscheint. Ein weiterer Grund ist die Unlöslichkeit des Phenols in Wasser bzw. in wässrigen Lösungen der Basen. Ich versetzte die alkoholische Lösung des Anilids mit der genau berechneten Menge alkoholischer Kalilauge; die Lösung färbte sich schön azurblau; beim Eindampfen im Vakuum hinterblieb ein blaues, amorphes Pulver, welches an der Luft sehr unbeständig ist. Die Lösung des Pulvers in Alkohol zeigt die gleiche Rotfärbung wie das Anilid. Alle weiteren Versuche, durch doppelte Umsetzung mit Schwermetallbasen zu anderen Phenolaten zu gelangen, erschienen ergebnislos. Weiter versuchte ich den Hydroxylwasserstoff durch Alkylreste zu ersetzen, um Äther des Oxyanilidonaphtochinons herzustellen.

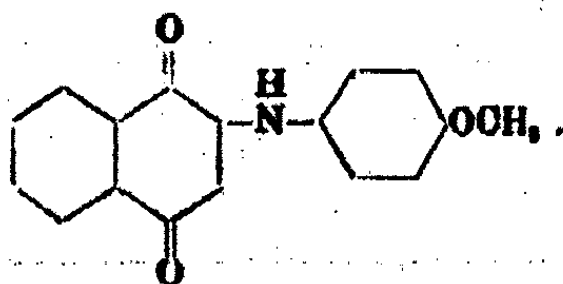
Eine „saure Ätherifikation“ ist mangels eines stark sauren Charakters der Verbindung undurchführbar, andererseits war eine doppelte Umsetzung von Phenolaten mit Halogenalkylen nicht möglich wegen der Schwierigkeit, jene herzustellen, und außerdem ist im Molekül des Anilids noch ein ebenso durch Alkyl ersetzbares Imidwasserstoffatom vorhanden. Ich versuchte die alkoholisch-alkalische Lösung des Anilids mit Dimethylsulfat zur Umsetzung zu bringen, erhielt aber, wie im mikroskopischen Bilde des Reaktionsproduktes zu ersehen war,

378 Grossmann: Einw. der drei isom. Aminophenole etc.

ein Gemisch zweier Körper, schöne rotglänzende Nadeln, den später auf anderem Wege dargestellten Methyläther, und dunkelviolette Härchen, möglicherweise des mit dem Methylrest am Stickstoff gebundenen Körpers, welche nebeneinander entstanden sein dürften.

Um nun ein reines Produkt der Äther der Oxyanilido-naphtochinone zu erhalten, blieb mir nur der Weg übrig, das Chinon mit den entsprechenden Äthern des Aminophenols, dem Anisidin und Phenetidin in Reaktion zu bringen.

Methyläther des p-Oxyanilido- α -naphtochinons,



Die heißen Lösungen von 3,16 g α -Naphtochinon und 1,28 g p-Anisidin in Alkohol wurden unter Zugabe von etwas Eisessig vereinigt und die sich sofort schön rot färbende Lösung wurde einige Stunden lang gekocht. Beim langsamen Abkühlen hatte sich eine funkelnde Krystallmasse abgesetzt, die nach dem Waschen mit heißem Wasser, zur Entfernung des bei der Reaktion entstandenen α -Hydronaphtochinons, dann mit Petroläther und mit Äther überdeckt und getrocknet wurde.

Zur Reinigung krystallisierte ich den Äther nochmals aus Alkohol um, worauf die Analyse folgende Werte gab:

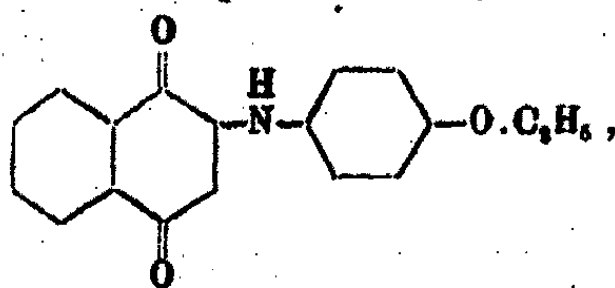
- I. 0,0814 g gaben 0,2184 g CO_2 und 0,0844 g H_2O .
- II. 0,0947 g gaben 4,8 ccm N bei 14° und 750 mm.
- III. a) 0,0482 g, in Alkohol gelöst, verbrauchten 5 ccm TiCl_3 -Lösung.
b) 0,0694 g, in Alkohol gelöst, verbrauchten 7,8 ccm TiCl_3 -Lösung vom Titer 0,005089, bezogen auf α -Naphtochinon.

Berechnet für		Gefunden:			
$\text{C}_{16}\text{H}_8\text{O}_2\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{O}(\text{CH}_3)$:		I.	II.	III a.	III b.
C	78,12	78,17	—	—	— %
H	4,66	4,72	—	—	— "
N	5,02	—	5,24	—	— "
Naphtochinon	56,68	—	—	56,71	56,72 "

Der Methyläther bildet prächtig feurig leuchtende, gedrängene Nadeln vom Schmp. 158° ; er ist ziemlich löslich in

allen gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln mit schön roter Farbe, ausgenommen in Wasser und Petroläther. Von wäßriger Lauge, sowie Carbonaten und Ammoniak wird er nicht angegriffen; alkoholische Lauge löst den Äther mit blauvioletter Farbe, während Carbonate und Ammoniak auch die alkoholische Phenolätherlösung unverändert lassen. Gegen Reduktionsmittel, sowie gegen konz. Schwefel- und Salzsäure zeigt der Methyläther das gleiche Verhalten, wie die Grundsubstanz.

Der entsprechende Äthyläther des p-Oxyanilido- α -naphtochinons,



wurde ebenfalls erhalten durch Kochen der alkoholischen Lösung der beiden Komponenten α -Naphtochinon und p-Phenetidin im Verhältnis 2:1, aus der er sich beim Abkühlen als schöner, roter, krystallinischer Niederschlag absetzte, der nach dem Waschen aus heißem Alkohol umkrystallisiert wurde. Dieser Äther bildet tiefrote, pfeilspitzartige Nadeln, welche nach dem Trocknen im Vakuum über konz. Schwefelsäure der Analyse unterworfen wurden. Die Ausbeute betrug 90% der theoretisch berechneten.

Die Löslichkeit des Phenoläthyläthers ist die gleiche, wie beim Methyläther. Schmp. 264°. Kalilauge greift den Äther nur in alkoholischer Lösung an, dieselbe mit rotvioletter Farbe verändernd; Ammoniak bewirkt den Farbenwechsel nur im geringen Maße. Konzentrierte Schwefelsäure löst mit kirschroter Farbe, beim Verdünnen fallen rotviolette Flocken aus.

0,1480 g gaben 0,8668 g CO_2 und 0,0668 g H_2O .

0,1018 g gaben 4,4 ccm N bei 14° und 786 mm.

0,0608 g brauchten zur Reduktion 7 ccm TiCl_3 -Lösung (1 ccm TiCl_3 = 0,004666 g Naphtochinon). Farbenumschlag von Rot in Weingelb.

Berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_2\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{O}\cdot(\text{C}_2\text{H}_5)$:		Gefunden:
C	78,72	78,67 %
H	5,12	5,19 „
N	4,78	4,90 „
Naphtochinon	58,92	58,72 „

Acetylderivat des p-Oxyanilido- α -naphtochinons.

Ich versuchte, den Essigsäurerest in die Phenolgruppe einzuführen durch Behandlung des p-Oxyanilido- α -naphtochinons mit Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure in der Kälte.

Thiele¹⁾, welcher durch die Einwirkung von Essigsäureanhydrid und konz. Schwefelsäure auf α -Naphtochinon ein Trioxynaphthalintriacetat erhielt, fand, daß aber bei der Acetylierung von Oxychinon nur ein Essigsäurerest, und zwar in die Oxygruppe eintritt und bewies noch weiter, daß eine Hydroxygruppe am Kern oder in der Seitenkette bewirke, daß die Acetylierung mit der Bildung eines Monoacetates stattfindet. Hauschka²⁾ fand, daß die Imidgruppe ebenso eine Triacetatbildung verhindere.

0,6 g p-Oxy-2-anilido- α -naphtochinon wurden in überschüssiges Essigsäureanhydrid gebracht und unter Kühlung und Umrühren einige Kubikzentimeter konz. Schwefelsäure hinzugefügt. Nach mehrstündigem Stehen wurde die Lösung in kaltes Wasser gegossen, wobei das acetylierte Produkt in hellroten Flocken ausfiel. Dieselben wurden abfiltriert, bis zur Säurefreiheit mit Wasser, dann mit Äther-Alkohol gewaschen und getrocknet. Da das Anilidochinon aber außer dem phenolischen Hydroxylwasserstoff noch ein freies ersetzbares Imidwasserstoffatom enthält, ist die Möglichkeit vorhanden, daß letzteres ebenfalls durch den Acylrest ersetzt werden kann und ein Diacetylprodukt entstehen kann mit je einer Acetylgruppe am Phenolsauerstoff und am Stickstoff gebunden.

Da die Werte für Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff des Mono- und Diacetylproduktes nicht allzusehr verschieden sind, mußte ich zur verlässlichen Analyse der erhaltenen Substanz außer der Elementaranalyse auch eine quantitative Acetylgruppenbestimmung durchführen.

- I. 0,1080 g gaben 0,2718 g CO₂ und 0,0418 g H₂O.
- II. 0,0848 g gaben 2,8 ccm N bei 15° und 756 mm.
- III. 0,0594 g, in Eisessig gelöst, verbrauchten 6,6 ccm TiCl₃-Lösung vom Titer 0,004089. Farbenumschlag: Rot-Grün.

¹⁾ Ann. Chem. 311, 341.

²⁾ Dies. Journ. [2] 90, 461.

Grossmann: Einw. der drei isom. Aminophenole etc. 381

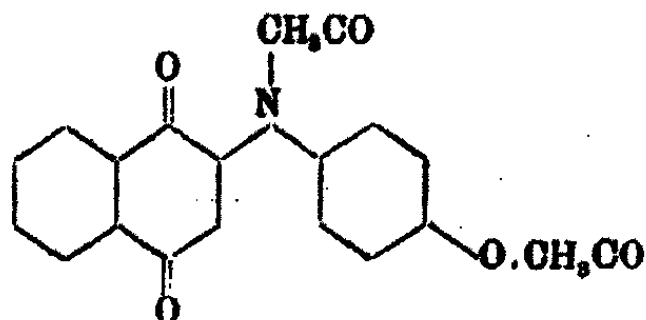
IV. 0,1188 g wurden mit 10,1 ccm alkoholischer Kalilauge versetzt und auf dem Wasserbade verseift. (1 ccm alkoholische Lauge = 0,01867 g KOH.) Nach dem Erkalten wurde der Überschuss von Lauge mit titrierter Salzsäure ermittelt. Bei der Titration ersetzt das Anilid die Rolle des Indikators, da die Farbe der Lösung in Alkali von Blau bei Säureüberschuss in Rot übergeht. Es wurden 25,7 ccm Salzsäure vom Titer 0,008757 verbraucht.

1 ccm HCl	0,008757 g HCl
1 ccm KOH	0,012172 g HCl
1 ccm KOH	0,01867 g KOH.
10,1 ccm alkohol. KOH angewandt . . .	0,188608 g KOH
25,7 ccm HCl, überschüssiges	-0,150286 g „
zur Verseifung benötigt	0,038322 g KOH.
0,1188 g Anilid entspr. 0,038322 g KOH . .	0,041059 g Essigsäure
	= 34,70 % „

Die Analyse ergab folgende Werte:

Berechnet für		Gefunden:			
C ₂₀ H ₁₈ NO ₅ :		I.	II.	III.	IV.
O	68,77	68,59	—	—	— %
H	4,29	4,82	—	—	„
N	4,01	—	4,11	—	„
Naphtochinon	45,27	—	—	45,48	„
Essigsäure	34,38	—	—	—	34,70 „

Wie die Gesamtanalyse zeigt, wurde eine Diacetylverbindung erhalten, der folgende Konstitutionsformel zukommt:

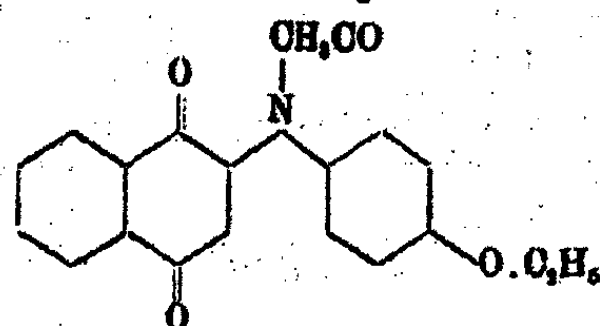


Die Acetylverbindung bildet ein ziegelrotes Pulver, im mikroskopischen Bilde zeigt es sich als rote, stäbchenartige Nadeln; Schmp. 170°. In Wasser und Petroläther ist die Acetylverbindung vollkommen unlöslich, schwer löslich ist sie in Alkohol, Äther, mit hellgelber Farbe löslich in Aceton, Essigäther, in Eisessig und Chloroform mit orangeroter Farbe. Konzentrierte Schwefel- und Salzsäure lösen sie mit kirschroter Farbe, ebenso Salpetersäure; beim Kochen wird die Lösung jedoch gelb, was auf Zerstörung deutet. Wässrige Kalilauge verändert sie in der Kälte nicht, in der Wärme

382 Grossmann: Einw. der drei isom. Aminophenole etc.

löst sie sich schmutziggrün, schließlich braun auf. Alkoholische Kalilauge hingegen löst die Acetylverbindung mit schön blauer Farbe. Gegen Reduktionsmittel ist sie ebenso empfindlich, wie die übrigen Anilide; nur bei $TiCl_3$ -Lösung als Reduktionsmittel äußert sich der Farbumschlag von Rot in Grün.

p-Oxy-2-acetanilido- α -naphtochinonäthyläther,



Zum Nachweis, daß bei besetzter Hydroxylgruppe der Essigsäurerest den an den Imidstickstoff gebundenen Wasserstoff ersetzt, versuchte ich den p-Oxyanilido- α -naphtochinonäthyläther zu acetylieren.

0,4 g des p-Äthyläthers wurden in gleicher Weise mit Essigsäureanhydrid und konz. Schwefelsäure behandelt. Beim Eingießen der Lösung in kaltes Wasser fielen dunkelrote Flocken aus, die gewaschen und getrocknet bei der Analyse folgende Werte ergaben:

0,1056 g gaben 0,2768 g CO_2 und 0,0482 g H_2O .

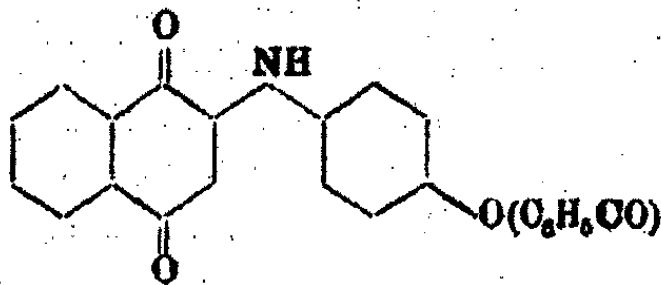
0,1820 g gaben 5 ccm N bei 18° und 750 mm.

0,0502 g, in Eisessig gelöst, verbrauchten 4,9 ccm $TiCl_3$ -Lösung vom Titer 0,004827. Farbumschlag: Rot-Grün.

Berechnet für $C_{20}H_{17}NO_4$:		Gefunden:
C	71,64	71,48 %
H	5,07	5,11 "
N	4,17	4,28 "
Naphtochinon	47,16	47,11 "

Das Acetylderivat dieses Äthers ist ein dunkles, himbeerrotes Pulver vom Schmp. 175° , dessen krystallinische Struktur im vergrößerten Bilde erkennbar ist. Es ist ziemlich schwer löslich in Alkohol, Äther, leicht löslich in Eisessig. Wäßrige Lauge verändert nicht, erst auf Alkoholzusatz entsteht eine schöne blaue Färbung. Die Einwirkung von Schwefel-Salzsäure und von Reduktionsmitteln gibt gleiche Resultate, wie bei der vorigen Verbindung.

Benzoylderivat,



Zur Benzoylierung des p-Oxyanilido- α -naphthochinons verwendete ich die Einhornsche¹⁾ Methode der Veresterung von Phenolen unter Anwendung von Pyridin und Benzoylchlorid. 0,5 g p-Oxy-2-anilido- α -naphthochinon wurden in Pyridin gelöst und dann unter Eiskühlung Benzoylchlorid zuzießen gelassen. Das Gemisch blieb 6—8 Stunden lang stehen, während welcher Zeit sich die Lösung dunkelrot färbte. Dann wurden einige Kubikzentimeter konz. Schwefelsäure zugesetzt, wobei sich ein dickflüssiger, roter Brei bildete. Den Inhalt des Becherglases goß ich nun in kaltes Wasser, wobei himbeerrote Flocken ausfielen, während das gebildete Pyridinchlorid bzw. -sulfat in Lösung ging. Der Niederschlag wurde filtriert, mit Wasser bis zur Säurefreiheit gewaschen, dann mit Alkohol und Äther zur Entfernung des Pyridins nachgedeckt und getrocknet. Die Substanz wurde in heißem Eisessig gelöst und langsam abkühlen gelassen, wobei die Benzoylverbindung in Form schöner, glänzender, hellroter, prismenartiger Stäbchen auskristallisierte.

0,1101 g gaben 0,3016 g CO_2 und 0,0420 g H_2O .

0,0864 g gaben 8 ccm N bei 15° und 754 mm.

0,0848 g, in Eisessig gelöst, brauchten 8,65 ccm TiCl_4 -Lösung vom Titer 0,004089. Farbumschlag von Rot in Grün.

Berechnet für $\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{NO}_4$:		Gefunden:
C	74,79	74,70 %
H	4,08	4,08 „
N	8,79	4,01 „
Naphthochinon	42,81	42,89 „

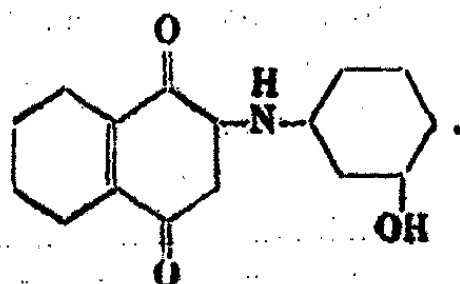
In der Benzoylverbindung ist also nur ein Benzoylrest und zwar nur in die Hydroxylgruppe eingetreten, so daß also anzunehmen ist, daß bei Vergrößerung des einzuführenden Acetylrestes die zweifache Substituierung erschwert ist und bloß ein Monobenzoylderivat entsteht. Das Benzoylderivat bildet dunkelorange, leuchtende Nadeln, im Mikroskop als

¹⁾ Ann. Chem. 301, 95.

384 Grossmann: Einw. der drei isom. Aminophenole etc.

prismatisch erscheinende Stäbchen. Schmp. 210°. Es ist in Wasser, Salzsäure und Petroläther unlöslich, wenig löslich in Alkohol, Äther, Pyridin und Essigäther, in Aceton, Nitrobenzol, Benzol mit hellgelber Farbe, in Eisessig ziemlich löslich mit roter Farbe. In wässriger Kalilauge bleibt es unverändert, alkoholisches Alkali löst blau, konz. Schwefelsäure kirschrot. Reduktionsmittel, wie schweflige Säure ändern die rote Lösung bis hellgelb, Titanchloridlösung erzeugt einen grünen Farbumschlag.

m-Oxy-2-anilido- α -naphtochinon,



Das m-Oxyanilido- α -naphtochinon wurde analog der Paraverbindung unter den gleichen Bedingungen dargestellt und als eine dunkle Krystallmasse erhalten. Dieselbe wurde in einem Soxhletapparat mit Petroläther extrahiert und dann aus Alkohol umkrystallisiert, wobei das Anilid in im auffallenden Lichte dunkelviolett erscheinenden, verfilzten Nadeln vom Schmp. 242° erhalten wurde. Das Anilidochinon ist löslich in Alkohol, Essigäther, Chloroform, Eisessig und Pyridin mit schön roter Farbe, weniger leicht löst es sich in Äther, Aceton, unlöslich ist es in Wasser und Petroläther. Schwefel- und Salzsäure lösen mit kirschroter Farbe. Kalilauge löst das Anilid mit schön azurblauer, Ammoniak und Carbonate mit schwach blauer Farbe. Reduzierende Agentien wirken wie bei dem p-Anilid.

0,1067 g gaben 0,2834 g CO₂ und 0,0402 g H₂O.

0,1106 g gaben 5,8 ccm N bei 20° und 742 mm.

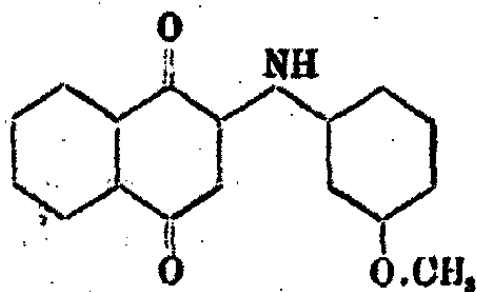
0,0589 g verbrauchten 8 ccm TiCl₃-Lösung vom Titer 0,004089.

0,0582 g verbrauchten 7,2 ccm TiCl₃-Lösung vom Titer 0,004827.

Farbumschlag: Rot-Weingelb.

Berechnet für C ₁₆ H ₁₁ NO ₂ :		Gefunden:
C	72,45	72,44 %
H	4,15	4,21 „
N	5,38	5,31 „
Naphtochinon	59,8	60,7 59,7 %

Methyläther des m-Oxyanilido- α -naphtochinons,



Auch der Methyläther sowie der Äthyläther des m-Oxyanilido- α -naphtochinons wurden durch Kondensation von α -Naphtochinon mit den entsprechenden Äthern des m-Aminophenols dargestellt, da die Alkylierung des Oxyanilidochinons infolge seiner Alkaliempfindlichkeit nicht ratsam scheint.

Da das m-Anisidin mir käuflich nicht zugänglich war, so stellte ich es aus m-Nitrophenol durch Methylierung nach Ullmann-Wenner¹⁾ mit Dimethylsulfat und Reduktion des m-Nitroanisols mit Zinn und Salzsäure dar. Die Ausbeute betrug 70% der berechneten.

Aus 8,16 g α -Naphtochinon und 1,28 g m-Anisidin erhielt ich in alkoholischer Lösung 2 g Methyläther des m-Oxyanilido- α -naphtochinons. Er bildet hellrote, ca. 5 mm lange, spitze Nadeln vom Schmp. 172°; er ist löslich in Alkohol, Eisessig und Chloroform mit blutroter Farbe, in Benzol, Essigäther und Salzsäure mit orangeroter, und in Pyridin und Äther mit hellgelber Farbe. Schwefelsäure löst kirschrot, wässrige Lauge greift nicht an, ebenso Ammoniak, alkoholische Kalilauge löst den Äther hingegen mit rotvioletter Farbe. Gegen Reduktionsmittel verhält sich der Äther, wie die entsprechende Paraverbindung.

0,1184 g gaben 0,8088 g CO₂ und 0,0495 g H₂O.

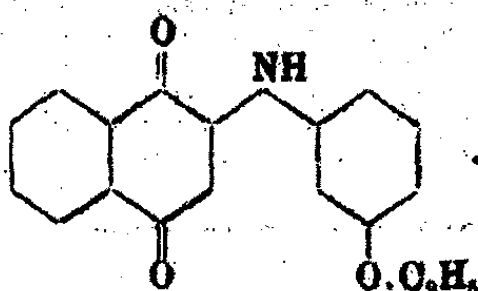
0,0900 g gaben 4 ccm N bei 17° und 748 mm.

0,0240 g verbrauchten 2,8 ccm TiCl₃-Lösung vom Titer 0,004827.

Berechnet für C ₁₇ H ₁₃ NO ₃ :		Gefunden:
C	78,12	78,07 %
H	4,66	4,87 „
N	5,02	5,05 „
Naphtochinon	56,63	56,38 „

¹⁾ Ann. Chem. 340, 210.

Äthyläther des m-Oxylanilido- α -Naphtochinons,



Er wurde aus α -Naphtochinon und m-Phenetidin erhalten. Das m-Phenetidin stellte ich aus dem m-Nitrophenol durch Äthylierung mit Bromäthyl und Reduktion des m-Nitrophenol-äthyläthers mit Zinn und Salzsäure nach den Angaben von Wagner¹⁾ dar.

Den Äthyläther des m-Oxylanilido- α -naphthoquinons erhielt ich nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol als schöne, dunkelrote, spitze Nadeln vom Schmp. 195°, welcher in bezug auf Löslichkeit und sonstiges Verhalten ganz dem Äthyläther der Paraverbindung gleicht.

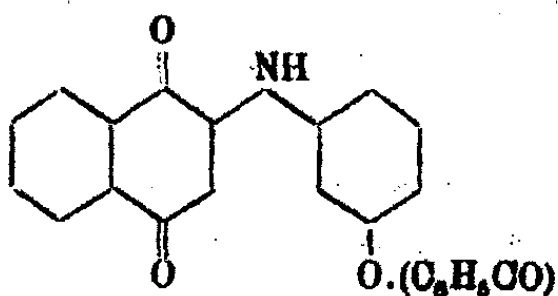
0,1126 g gaben 0,3043 g CO₂ und 0,0524 g H₂O.

0,0984 g gaben 4,8 ccm N bei 20° und 548 mm.

0,0484 g verbrauchten 5,4 ccm TiCl₃-Lösung vom Titer 0,004827.

Berechnet für C ₁₆ H ₁₅ NO ₃ :		Gefunden:
C	78,72	78,70 %
H	5,12	5,21 "
N	4,78	4,89 "
Naphthoquinon	58,92	58,85 "

Benzoylverbindung,



Dieselbe erhielt ich, der p-Verbindung analog, durch Behandlung des m-Oxylanilido- α -naphthoquinons mit Benzoylchlorid nach der Pyridinmethode und Ausfällen des Benzoylderivates mit Wasser. Die erhaltenen roten Flocken wurden, aus Eisessig umkrystallisiert, in schönen, dunkelroten, prismatischen

¹ Diea. Journ. 32, 78.

Nadeln vom Schmp. 208° erhalten. Sie sind unlöslich in Wasser, Petroläther, schwer löslich in Alkohol, Äther und Pyridin, werden von wässriger Lauge nicht angegriffen, sind aber in alkoholischer Lauge mit blauer Farbe löslich.

Wie die Analyse ergab, erwies sich auch die m-Verbindung als ein Monobenzoylderivat.

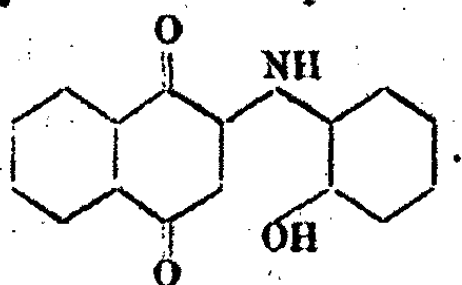
0,1200 g gaben 0,3288 g CO₂ und 0,0488 g H₂O.

0,0986 g gaben 8,4 ccm N bei 20° und 746 mm.

0,0840 g, in Eisessig gelöst, brauchten zur Reduktion 8 ccm TiCl₃-Lösung vom Titer 0,004827. Farbumschlag: Rot-Grün.

Berechnet für C ₁₅ H ₁₅ NO ₂ :		Gefunden:
C	74,79	74,72 %
H	4,08	4,08 "
N	3,79	3,86 "
Naphtochinon	42,81	42,59 "

o-Oxylanilido- α -naphtochinon,



Das o-Oxylanilido- α -naphtochinon erhielt ich ebenfalls durch Vereinigung der heißen alkoholischen Lösungen von α -Naphtochinon und o-Aminophenol im Verhältnis von 2:1 Mol. Die Lösung färbte sich sofort dunkelrot und wurde einige Stunden lang am Wasserbade gekocht. Beim Erkalten schieden sich geringe Mengen eines Niederschlages aus, was auf der großen Löslichkeit des Anilids zu beruhen scheint. Die o-Verbindung besitzt eben gegenüber den beiden anderen Isomeren geringere Krystallisationsfähigkeit. Aus Alkohol erhielt ich dunkelviolette, fast schwarze, glänzende Krystallkomplexe, während der Versuch, es in schönerer Form krystallisiert zu erhalten, bei allen sonstigen Lösungsmitteln erfolglos war, indem zähe, pechartige schwarze Massen sich ergaben.

Ich versuchte in einem anderen Versuch, aus der alkoholischen Lösung durch Eingießen in eine große Wassermenge und Verjagen des Alkohols am Wasserbade das Anilid zu fällen.

Es schieden sich braune Flocken aus, welche sich durch Ansäuern zusammenballten und leichter filtrierbar wurden.

388 Grossmann: Einw. der drei isom. Aminophenole etc.

Diese Flocken wurden filtriert, mit heißem Wasser bis zur Säurefreiheit gewaschen, dann mit Äther überdeckt und getrocknet. Ein Teil wurde in Alkohol gelöst und ergab identisch aussehende Krystalle, wie das aus Alkohol auskrystallisierte Anilid.

Der andere Teil wurde zur Trocknung einige Male abwechselnd im Trockenschrank auf 105° gehalten und hernach über Schwefelsäure im Exsiccator evakuiert. Die durch Wasser gefällten Flocken bilden dann ein schokoladbraunes, im Mikroskop fein krystallinisches Pulver, welches bei der Elementaranalyse für Wasserstoff etwas zu hohe Werte lieferte.

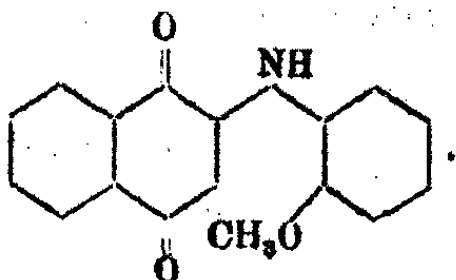
Das o-Anilid ist am dunkelsten gefärbt von den drei Isomeren. Das p-Anilid ist rotbraun, das m-Anilid dunkelviolet und das o-Anilid fast schwarz. Das o-Anilid ist leicht löslich in Alkohol, Aceton, Pyridin, Chloroform und Nitrobenzol, weniger leicht in Äther, Benzol und Essigäther. Wäbriges Alkali löst mit grügelber Farbe, alkoholisches Alkali löst schön azurblau, Ammoniak und Alkalicarbonat lösen mit rotvioletter Farbe. Konzentrierte Schwefelsäure löst das o-Anilid rotviolett, Salzsäure hellrot. Gegen Reduktionsmittel scheint es resistenter zu sein; schweflige Säure ändert die blutrote Färbung zu Hellrot, Zinn und Salzsäure zu Gelb, Titanchlorürlösung bis Gelbrot. Der Schmelzpunkt liegt bei den Krystallen bei 205°, die Flocken schmelzen bei 175°.

Beide Produkte, die aus Alkohol krystallisierenden, sowie die mit Wasser gefällten Flocken, wurden der Analyse unterworfen, gaben gleiche Werte mit Ausnahme des Wasserstoffes, der bei letzteren etwas zu hoch gefunden wurde.

- I a. 0,1848 g gaben 0,4876 g CO₂ und 0,0786 g H₂O.
 b. 0,1124 g gaben 0,2988 g CO₂ und 0,0488 g H₂O.
 II. 0,1558 g gaben 7,2 ccm N bei 17° und 749 mm.
 III a. 0,0842 g, in Alkohol gelöst, brauchten 6 ccm TiCl₃-Lösung.
 b. 0,0847 g, in Alkohol gelöst, brauchten 4,8 ccm TiCl₃-Lösung.
 (Titer: 1 ccm TiCl₃ = 0,004827 g Naphtochinon). Der Farbumschlag ist schwer erkennbar: Rot-Gelbrot.

Berechnet für		Gefunden:				
C ₁₀ H ₁₁ NO ₂ :		Ia.	Ib.	II.	IIIa.	IIIb.
C	72,45	72,17	72,50	—	—	— %
H	4,15	4,77	4,85	—	—	— "
N	5,28	—	—	5,25	—	— "
Naphtochinon	59,6	—	—	—	60,04	59,8 "

Methyläther des o-Oxyanilido- α -naphtochinons,



Dieser wurde analog den früheren Äthern aus α -Naphthochinon und o-Anisidin erhalten, als prächtige, dunkelrote Krystallnadeln vom Schmp. 146°. Er ist ziemlich leicht löslich in den bisher verwendeten Lösungsmitteln, er wird nur von alkoholischer Kalilauge blau gelöst, nicht jedoch von wäßrigen Alkalien; sein sonstiges Verhalten ist gleich jenem der isomeren Äther.

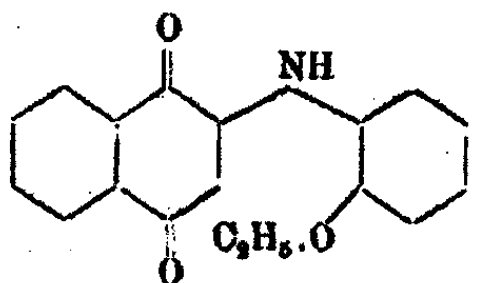
0,1225 g gaben 0,3224 g CO₂ und 0,0585 g H₂O.

0,1164 g gaben 5,1 ccm N bei 15° und 752 mm.

0,0846 g, in Alkohol gelöst, verbrauchten 4,8 ccm TiCl₄-Lösung vom Titer 0,004089. Farbumschlag: Rot-Weingelb.

Berechnet für C ₁₇ H ₁₃ NO ₂ :		Gefunden:
C	78,12	78,11 %
H	4,66	4,88 „
N	5,02	5,05 „
Naphthochinon	56,63	56,73 „

Äthyläther des o-Oxyanilido- α -naphtochinons,



Er wurde aus α -Naphthochinon und o-Phenetidin in alkoholischer Lösung dargestellt, und als sehr schön ausgebildete, feurigglänzende, hellrote Krystallnadeln vom Schmp. 152° erhalten. Die Löslichkeitsverhältnisse und Reaktionen sind analog denen des Methyläthers.

0,1404 g gaben 0,3794 g CO₂ und 0,0860 g H₂O.

0,1116 g gaben 4,8 ccm N bei 12° und 754 mm.

0,0576 g verbrauchten 7,6 ccm Titaulösung vom Titer 0,004089. Farbumschlag von Rot in Weingelb.

390 Meigen: Katalyt. Fetthärtung mittels Nickeloxyden.

Berechnet für $C_{10}H_{16}NO_2$:		Gefunden:
O	78,72	78,69 %
H	5,12	5,18 "
N	4,78	4,88 "
Naphtochinon	58,92	58,95 "

Zum Schluss erlaube ich mir meinem verehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. W. Suida für die Anregung zu vorliegender Arbeit, sowie für die freundlichen Ratschläge meinen besten Dank auszusprechen.

Die katalytische Fetthärtung mittels Nickeloxyden;

von

W. Meigen.

Bedford und Erdmann¹⁾ haben vor einiger Zeit die Behauptung aufgestellt, daß bei der Verwendung von Nickeloxyden zur katalytischen Reduktion ungesättigter Fette als eigentlicher Katalysator ein Nickelsuboxyd wirksam sei. Sie begründeten diese Ansicht damit, daß es ihnen nicht gelungen war, in den gebrauchten Katalysatormassen freies Nickel aufzufinden. Wie ich in einer in Gemeinschaft mit G. Bartels²⁾ ausgeführten Untersuchung gezeigt habe, ist dieser Schluß irrig, indem es bei geeigneter Versuchsausführung immer möglich ist, das gebildete freie Nickel nachzuweisen. Auf Grund unserer Versuche konnten wir feststellen, daß Nickeloxyde nur dann als Katalysatoren bei der Reduktion ungesättigter Fettsäuren, bei der Fetthärtung, wirken, wenn sie vorher wenigstens teilweise zu Metall reduziert werden. Unser Befund ist seitdem sowohl von Normann und Pungs³⁾, wie auch von Bosshard und Fischli⁴⁾ bestätigt worden, während Sieg-

¹⁾ Dies. Journ. [2] 87, 425 (1913).

²⁾ Dies. Journ. [2] 89, 290 (1914).

³⁾ Chem.-Ztg. 89, 29 (1915). Diese Arbeit, in der auch die von Erdmann gewünschte größere Zahl von Analysen beigebracht ist, wird von ihm in seiner Veröffentlichung in diesem Journal mit keinem Wort erwähnt, während er sie an anderer Stelle aufs heftigste angreift mit ebensowenig stichhaltigen Gründen, wie die gegen uns gerichteten.

⁴⁾ Z. angew. Chem. 28, 365 (1915).

mund und Suida¹⁾ zu einem entgegengesetzten Ergebnis gekommen sind und Erdmann²⁾ in einer kürzlich veröffentlichten Mitteilung unsere „ganz haltlose Ansicht“ widerlegen zu können glaubt.

Wie schon früher, schickt Erdmann auch seiner neuesten Arbeit eine längere geschichtliche Einleitung voraus, um unsere Angaben über die Entwicklung der Fetthärtung zu berichtigen. Nach Erdmann ist die Reduktion ungesättigter Fettsäuren im Grunde genommen eine altbekannte und auch technisch bereits mehrfach mit Erfolg ausgeführte Sache. Daß man früher schon versucht hat, ungesättigte Fettsäuren zu hydrieren, und daß es Goldschmidt auch gelungen ist, Ölsäure und Erukasäure in kleiner Menge zu reduzieren, war mir sehr wohl bekannt. Daß sich Saytzeff 1878 „lebhaft mit dem Gedanken beschäftigt hat“, Ölsäure mittels Palladiummohr und Wasserstoff in Stearinsäure überzuführen, konnte ich freilich nicht ahnen; ausgeführt hat er offenbar den Versuch nicht, obgleich ihm dies sehr nahe gelegen hätte, da seine Arbeiten fast ausschließlich die Chemie der Fette behandeln. Wie für jeden unbefangenen Leser aus dem Zusammenhang klar hervorgeht, bezieht sich der von uns ausgesprochene Satz: „Die Reduktion ungesättigter Fettsäuren wurde erst durch die von W. Normann 1902 gemachte Entdeckung ermöglicht, daß man Fette auch in flüssigem Zustande reduzieren kann“, auf die katalytische Fetthärtung mittels fein verteilter Metalle und ist in diesem Sinne auch ganz richtig. Durch alle Einwendungen Erdmanns läßt sich nun einmal die Tatsache nicht aus der Welt schaffen, daß sich die Fetthärtungsindustrie erst auf Grund der Normannschen Erfindung entwickelt hat, während alle früheren Versuche völlig gescheitert sind.

Die Frage, welche durch Erdmanns, bzw. Bartels und meine Untersuchungen beantwortet werden sollte, lautet: Werden bei der Fetthärtung mittels Nickeloxyden diese wenigstens teilweise zu Metall reduziert oder bleibt die Reduktion bei einem Suboxyd stehen? Wie Erdmann³⁾ selbst zugibt, unterscheidet sich der wiedergewonnene Katalysator in seinen

¹⁾ Dies. Journ. [2] 91, 442 (1915).

²⁾ Dies. Journ. [2] 91, 469 (1915).

³⁾ Dies. Journ. [2] 91, 480 (1915).

392 Meigen: Katalyt. Fetthärtung mittels Nickeloxiden.

chemischen Eigenschaften (abgesehen von der Nickelcarbonylreaktion) in keiner Weise von freiem Nickel: „Das so erhaltene kohlschwarze Pulver zeigt reduzierende Eigenschaften, es entwickelt mit Salpetersäure Stickoxyd, mit verdünnter Schwefelsäure Wasserstoff, es färbt wäßrige Lösungen von Phosphorwolframsäure und Phosphormolybdänsäure blau, unterscheidet sich also in dieser Hinsicht nicht von fein verteiltem Nickel“. Die Anwesenheit eines Nickelsuboxyds darin erschließt er lediglich daraus, daß es ihm nicht gelungen war, in den gebrauchten Katalysatoren weder durch Leitfähigkeitsmessungen, noch durch die Nickelcarbonylreaktion, noch durch die Analyse freies Nickel nachzuweisen. Wir dagegen konnten auf allen drei Wegen das Vorhandensein freien Nickels feststellen.

Im Gegensatz zu früher gibt Erdmann in seiner letzten Mitteilung nunmehr bereits zu, daß sich „unter Umständen“ bei der Fetthärtung mit Nickeloxiden auch metallisches Nickel bilden kann¹⁾; dies soll aber nur bei fehlerhafter Ausführung des Versuches geschehen. In der Zusammenfassung am Schluß seiner Mitteilung sagt er:²⁾

„2. Die Behauptung von Meigen und Bartels, daß Nickeloxido nur dann als Reduktionskatalysatoren wirksam seien, wenn sie vorher zu Metall reduziert worden sind, ist irrtümlich.

3. Nickelbildung läßt sich bei der Hydrogenisation leicht vollständig vermeiden. Dies ergibt sich aus der Analyse, den physikalischen und chemischen Eigenschaften des wiedergewonnenen Katalysators, insbesondere aus seinem elektrischen Widerstande und spezifischen Gewicht. Die gegenteiligen Versuchsergebnisse von Meigen und Bartels lassen sich zurückführen auf

a) Verwendung unreiner Öle mit reduzierenden Eigenschaften;

b) Anwendung zu hoher Temperatur und Überhärtung oder Verwendung zu großer Katalysatormassen;

¹⁾ Ebenso hat Erdmann sich inzwischen überzeugt, daß Silberoxyd auch bei Gegenwart von Öl durch Wasserstoff wenigstens „teilweise“ reduziert werden kann; das gleiche gilt wohl auch für Kupferoxyd, über das er nichts sagt. A. a. O. S. 483.

²⁾ Dies. Journ. [2] 91, 506 (1915).

c) unrichtige Anstellung der Nickelcarbonylreaktion unter Bedingungen, bei denen Reduktion durch Kohlenoxyd stattfindet, wie durch Kohlendioxydbildung nachgewiesen werden konnte;

d) Rechenfehler.“

Hierzu ist folgendes zu bemerken:

Zu a) Verwendung unreiner Öle mit reduzierenden Eigenschaften.

Auf S. 482 schreibt Erdmann: „Daß man für solche Versuche Öle verwenden muß, die keine reduzierenden Verunreinigungen enthalten, weil diese durch eine nebenher laufende Reaktion aus Nickeloxyd Metall bilden können. Obwohl hierauf schon in der ersten Veröffentlichung ausdrücklich hingewiesen wurde, scheinen¹⁾ Meigen und Bartels diese notwendige Maßregel nicht beachtet zu haben, und ich sehe hierin die Hauptquelle ihrer Irrtümer.“ Diese Mutmaßung wird dann auf S. 489 zu einer feststehenden Tatsache: „da bereits feststeht¹⁾, daß Meigen und Bartels unreines Baumwollsamöl zu ihren meisten Versuchen verwendet haben.“ Wir haben in unserer Mitteilung nicht ausdrücklich hervorgehoben, daß wir reine Öle verwendet haben, weil dies ganz selbstverständlich ist. Das von uns zu den meisten Versuchen benutzte Baumwollsamöl war in der von Erdmann gewünschten Weise mit Wasserdampf behandelt und reduzierte Silberlösungen nicht. Der erste Einwand ist also hinfällig.

Zu b) Anwendung zu hoher Temperatur und Überhärtung oder Verwendung zu großer Katalysatormengen.

Alle unsere Versuche mit Nickeloxyden sind bei 250° bis 260° ausgeführt, derjenigen Temperatur, die Erdmann sowohl in seiner Patentanmeldung, wie auch in seiner früheren Veröffentlichung als die geeignetste angibt. Es war auch keine „Überhärtung“ eingetreten. Bei dem Versuch, bei dem wir den Katalysator analysiert haben, betrug die Jodzahl noch 22, bei den zur Feststellung der Leitfähigkeit benutzten sogar noch 50. Die Carbonylreaktion tritt bereits ein, wenn das

¹⁾ Von mir gesperrt (Meigen).

394 Meigen: Katalyt. Fetthärtung mittels Nickeloxyden.

Fett auch beim Erkalten noch völlig flüssig bleibt. Von einer „Überhärtung“ kann demnach keine Rede sein. Alle diese Angaben sind bereits in unserer Mitteilung enthalten und von Erdmann wohl nur übersehen worden.

Wir haben bei unseren Versuchen auf 150 g Öl 3 g Nickeloxyd = 2% genommen, eine Menge, die Erdmann selbst in seiner ersten Arbeit anwendet, ohne irgend ein Bedenken dagegen zu äußern. Also auch diese Einwände sind hinfällig.

Zu c) Unrichtige Anstellung der Nickelcarbonylreaktion unter Bedingungen, bei denen Reduktion durch Kohlenoxyd stattfindet, wie durch Kohlendioxydbildung nachgewiesen werden konnte.

Diesem Einwand könnte man gegenüber unseren Versuchen eine gewisse Berechtigung zugestehen, da wir die Reaktion bei 80°–90° ausgeführt haben, während Erdmann hierfür eine Temperatur von 50° vorschreibt. Wie Normann und Pungs¹⁾ gezeigt haben, geht die Reaktion aber sogar schon bei 30° vor sich, bei welcher Temperatur auch nach Erdmann noch keine Einwirkung des Kohlenoxyds auf Nickeloxyde stattfindet. Wie aus den nachher mitgeteilten Versuchen hervorgeht, wirkt es auch bei 90° noch nicht darauf ein.

Zu d) Rechenfehler.

Wir haben zwei Analysen gebrauchter Katalysatormassen angegeben, bei denen wir das Gesamtnickel, sowie den beim Behandeln mit verdünnter Schwefelsäure entwickelten Wasserstoff bestimmt hatten. Aus letzterer Zahl ergibt sich die Menge des freien Nickels, bzw. des Nickelsuboxydes. Den Prozentgehalt an Suboxyd haben wir dabei anstatt, wie es ganz richtig wäre, auf den von Verunreinigungen freien Katalysator, auf die Gesamtmenge Nickel bezogen, weil wir den Betrag der Verunreinigungen nicht kannten. Ich gebe ohne weiteres zu, daß diese Art der Berechnung anfechtbar ist. Ganz irreführend ist aber die von Erdmann beliebte Beziehung auf die Gesamtmenge des Katalysators ohne Rücksicht darauf, daß dieser noch erhebliche Mengen fremder Stoffe:

¹⁾ Chem.-Ztg. 39, 29 (1915).

Fett, Nickelseifen, unverändertes Nickeloxyd, enthält. Aber selbst, wenn man eine solche Berechnungsweise gelten läßt, sind die beiden Analysen nicht, wie Erdmann sich an anderer Stelle¹⁾ ausdrückt „Blindgänger“, sondern beweisen durchaus das, was sie beweisen sollten: die Anwesenheit von freiem Metall. Daß die erste Analyse auch nach Erdmanns Rechnung 124% Suboxyd ergibt, gibt er hier zu, während er es an anderer Stelle verschweigt. Wenn er bei der zweiten 99,4% Suboxyd berechnet, so entspricht dies tatsächlich auch einem Gehalt von über 100%, da Erdmann ja selbst festgestellt hat, daß solche Katalysatoren sogar nach 40stündigem Ausziehen mit Benzol noch 3—4% organische Stoffe enthalten. Es handelt sich bei unseren Analysen keineswegs um Rechenfehler, sondern lediglich um eine nicht unanfechtbare Beziehungsweise.

Ganz einwandfrei ist die folgende Rechnung. Man rechnet aus der entwickelten Wasserstoffmenge nach der Gleichung



aus, wieviel Nickel in Form von Suboxyd vorhanden sein müßte, um die gemessene Menge Wasserstoff zu liefern. Tut man dies bei unseren Analysen, so findet man folgendes:

1. 48,8 ccm H_2 (20°, 740 mm) entsprechen 0,1129 g wirksamem Nickel²⁾ oder 0,1694 g Nickel in Form von Suboxyd Ni_3O . Die Gesamtmenge des Nickels wurde elektrolytisch zu 0,1816 g bestimmt.

2. 25,74 ccm H_2 (19,5°, 735 mm) entsprechen 0,0595 g wirksamem Nickel oder 0,0898 g Nickel in Form von Ni_3O . Die Gesamtmenge Nickel betrug 0,0725 g.

D. h. also: Im ersten Falle hätten 0,0878 g = 28,7%, im zweiten 0,0168 g = 23,2% mehr Nickel vorhanden sein müssen, als die Analyse ergab, wenn der Wasserstoff durch Einwirkung der Säure auf Nickelsuboxyd von der Zusammen-

¹⁾ Chem.-Ztg. 39, 576 (1915).

²⁾ Unter „wirksamem Nickel“ verstehe ich hier wie später den Anteil des Gesamtnickels, der mit Schwefelsäure Wasserstoff entwickelt, wobei es zunächst dahingestellt bleiben kann, ob dieser Teil als freies Metall oder in Form von Suboxyd vorliegt. Bei einem Suboxyd von der Formel Ni_3O würde also die Hälfte, bei einem von der Formel Ni_2O zwei Drittel des Gesamtnickels als „wirksames“ zu bezeichnen sein.

396 Meigen: Katalyt. Fetthärtung mittels Nickeloxiden.

setzung Ni_2O herrührte. Gibt man dem Suboxyd die Formel Ni_2O , so müßte der Überschuß an Nickel natürlich noch viel größer sein. Unsere Feststellung, daß beide Katalysatoren freies Nickel in erheblicher und zur Erklärung der eingetretenen Fetthärtung durchaus zureichender Menge enthalten, bleibt also vollständig bestehen. Damit ist auch der letzte uns von Erdmann gemachte Vorwurf hinfällig geworden.

Unsere Feststellung, daß „Metalloxyde, insbesondere Nickeloxycide nur dann als Katalysatoren bei der Reduktion ungesättigter Fettsäuren wirksam sind, wenn sie vorher zu Metall reduziert wurden,“ ist also nicht im geringsten erschüttert.

Im Gegensatz zu seiner früheren Mitteilung gelingt es Erdmann jetzt zuweilen auch, in dem gebrauchten Katalysator freies Nickel nachzuweisen. Er führt diese Nickelbildung auf besondere Ursachen zurück und zwar

- a) auf Unreinheit der Öle,
- b) auf Überhärtung bei hoher Temperatur.

Daß man auch bei Anwendung reiner Öle nach der Härtung freies Nickel im Katalysator feststellen kann, geht bereits aus unseren früheren Versuchen¹⁾ hervor und wird durch die Arbeit von Normann und Pungs²⁾ bestätigt. Da wir aber in einem Rührbecher aus Kupfer gearbeitet haben und Erdmann die Benutzung solcher Metallgefäße jetzt für unzulässig hält, obgleich er sie früher ebenfalls verwendet hat, habe ich weitere Versuche teils in Bodenrohrkolben nach Erdmann, teils in einem Emaillebecher mit Glasrührer, sowie mit anderen Ölen angestellt.

Von Ölen wurden verwendet: 1. Erdnußöl, Jodzahl 92; 2. Sojaöl, Jodzahl 117; 3. Sesamöl, Jodzahl 110.

Alle drei Öle waren mit Wasserdampf ausgeblasen und zeigten weder bei der von Erdmann empfohlenen Prüfung mit ammoniakalischer Silberlösung, noch bei der richtigen

¹⁾ Dies. Journ. [2] 89, 290 (1914). Nähere Angaben über diese, sowie eine Anzahl weitere Versuche finden sich in der Dissertation von Dr. Bartels. Aus persönlichen Gründen, zuletzt noch durch Einrückten des Verfassers als Kriegsfreiwilliger hat sich die Drucklegung dieser bereits im Frühjahr 1914 abgeschlossenen Arbeit bis jetzt verzögert.

²⁾ Chem.-Ztg. 89, 29 (1915).

Beochischen Probe in salpetersaurer Lösung die geringste Reduktionswirkung.

Als Katalysatoren dienen:

1. Ein voluminöses Nickeloxyd, nach der Methode von Erdmann¹⁾ aus Nickelnitrat und Zucker dargestellt. Es besitzt eine graugrüne Farbe und besteht im wesentlichen aus Nickeloxydul. Es ist im folgenden mit NiO(E) bezeichnet.

2. Reines Nickeloxyd (kobaltfrei) von Kahlbaum. Es sieht rein schwarz aus und besteht im wesentlichen aus Nickeloxyd. Im folgenden ist es mit Ni₂O₃(K) bezeichnet.

3. Ein Nickeloxyd, das durch Glühen von basischem Nickelcarbonat von Merck dargestellt wurde. Es zeigt grauschwarze Färbung und besteht hauptsächlich aus Nickeloxydul, dem etwas Nickeloxyd beigemischt ist. Mit NiO(M) bezeichnet.

4. Ein durch Glühen von Nickelnitrat (kobaltfrei) von Merck dargestelltes Nickeloxyd. Es sieht grauschwarz aus und stellt eine Mischung von Oxyd und Oxydul dar. Es ist mit NiO(N) bezeichnet.

5. Nickelhydroxyd (Kahlbaum).

Reine Nickeloxyde erwiesen sich einem ziemlich starken Elektromagneten gegenüber als völlig unmagnetisch. Wie aber schon Ipatiew²⁾ beobachtet hat, enthalten manche Präparate zuweilen metallisches Nickel. Solche Präparate sind teilweise magnetisch; man kann die metallischen Anteile mit dem Magnet ausziehen. Die auf diese Weise gewonnenen Körnchen besitzen sehr gute elektrische Leitfähigkeit; auf Eisenchlorid oder Phosphorwolframsäure wirken sie stark reduzierend.

Die von mir angewandten Oxyde waren völlig unmagnetisch und besaßen keine Reduktionswirkung.

Leitfähigkeit.

Bei allen Versuchen wurden 250—300 Liter Wasserstoff in der Stunde durchgeleitet. Der benutzte Wasserstoff war elektrolytischer und wurde vom Salzbergwerk Neustaßfurt in Bitterfeld bezogen.

¹⁾ D.R.P. Nr. 260 000 vom 19. 12. 1911.

²⁾ Dies. Journ. [2] 77, 518 Anmerkung (1908).

398 Meigen: Katalyt. Fetthärtung mittels Nickeloxyden.

Nr.	Angewandte Menge Öl in g	Katalysator		Temperatur	Zeitdauer in Stunden	Schmelzpunkt	Jodzahl	Leitfähigkeit		
			g							
1	Erdnußöl	200	NiO (E)	1	240°—250°	2	flüssig	74	+	Rühr-Bodenrohrkolben
2	Sojaöl	"	"	"	"	"	"	107	+	
3	Sesamöl	"	"	"	"	"	"	95	+	
4	Erdnußöl	300	Ni ₂ O ₃ (K)	3	250°—260°	"	47°	46	++	Rühr-Bodenrohrbecher
5	Sojaöl	150	NiO (M)	1,5	"	3	87°	69	++	
6	"	"	NiO (E)	1,5	"	"	46°	48	++	
7	Sesamöl	"	Ni ₂ O ₃ (K)	1,5	"	"	42°	57	++	

Der Katalysator wurde aus dem flüssigen oder in Benzol gelösten Fett mit einem mäßig starken Elektromagnet ausgezogen, die magnetischen Anteile in frisches Benzol übertragen und dies so lange wiederholt, bis das Fett nach Möglichkeit entfernt war. Bei Versuch 1—3 zeigte sich eine geringe, aber deutliche Leitfähigkeit, bei den anderen Versuchen war sie sehr groß, ganz entsprechend der geringen Härtung bei den drei ersten und der besseren Härtung bei den weiteren Versuchen.

Die Beobachtung Erdmanns, daß die mit Benzol behandelten Katalysatoren gegen Luft nicht sehr empfindlich sind, kann ich bestätigen. Es ist nicht notwendig, Ausziehen und Trocknen in einer Kohlensäureatmosphäre vorzunehmen. Daß man freilich nach 40stündiger Behandlung im Extraktionsapparat keine Leitfähigkeit mehr findet, erscheint nicht merkwürdig.

Da alle Präparate mit dem Magnet ausgezogen waren, die ursprünglichen Oxyde aber völlig unmagnetisch sind, das Nickelsuboxyd nach Erdmann aber keine elektrische Leitfähigkeit besitzt, beweist also diese allein schon die Anwesenheit von freiem Metall in sämtlichen Katalysatoren. Von einer „Überhärtung“ kann in keinem Fall die Rede sein, da die Fette zum Teil noch flüssig (Versuch 1—3), zum Teil aber noch weit von völliger Härtung entfernt waren, wie aus Schmelzpunkt und Jodzahl hervorgeht. Daß letztere infolge eintretender Polymerisationen ein falsches Bild über den Verlauf der Härtung geben soll, ist kaum zu befürchten; jedenfalls könnte

sie dann doch nur einen höheren Härungsgrad vortäuschen, als er wirklich erreicht ist.

Daß die von Tubandt¹⁾ mit gebrauchten Katalysatoren ausgeführten Widerstandsmessungen bei derartig unreinen Präparaten für das Vorhandensein eines Nickelsuboxydes gar nichts beweisen, ist wohl ohne weiteres selbstverständlich. Wenn beim Erhitzen der Widerstand abnimmt, so liegt dies daran, daß das immer noch vorhandene Fett bzw. die Nickelseife schmilzt und dadurch die Berührung der einzelnen leitenden Körnchen eine innigere wird, nach dem Erkalten nimmt der Widerstand wieder zu, sofern sich die organischen Stoffe nicht zersetzt haben. Ebenso kann es natürlich nicht wundernehmen, wenn der Widerstand durch Zusatz vorher reduzierten Nickels abnimmt. Wenn Tubandt²⁾ sagt, daß „der bei den nickel-freien Katalysatoren gefundene hohe Widerstand nicht etwa auf Übergangswiderstände zurückzuführen sei, denn diese hätten sich dann bei diesem Versuch ebenso geltend machen müssen wie bei jenen“, so ist dies durchaus irrtümlich. Das vorher für sich im Wasserstoffstrom reduzierte Metall darf man nicht ohne weiteres mit dem bei der Fetthärtung aus Oxyd entstehenden vergleichen. Wie der bloße Augenschein lehrt, ist die Korngröße in beiden Fällen eine ganz verschiedene. Die Übergangswiderstände werden sich bei dem im Öl gebildeten, kolloidalen Nickel in ganz anderer Weise bemerkbar machen, als bei dem im Verhältnis hierzu sehr grobkörnigen, für sich reduzierten Metall.

Daß auch bei Anwesenheit von sehr viel freiem Nickel die Leitfähigkeit äußerst gering sein kann, geht wohl am deutlichsten aus dem Versuch X von Siegmund und Suida hervor. Unter Berücksichtigung der organischen Beimengungen im Katalysator berechnen sie das Verhältnis $Ni:O = 6,40:1$.³⁾ Die Leitfähigkeit dieses Katalysators finden sie außerordentlich klein, obgleich er 75% oder, selbst bei Annahme eines Nickelsuboxydes Ni_2O , noch nahezu 50% metallisches Nickel enthält. Siegmund und Suida nehmen allerdings unverständlicherweise nur einen Gehalt von 2,5% freiem Metall an. Diesen Autoren

¹⁾ Dies. Journ. [2] 91, 492 (1915).

²⁾ Dies. Journ. [2] 91, 495 (1915).

³⁾ Dies. Journ. [2] 91, 455 (1915).

400 Meigen: Katalyt. Fetthärtung mittels Nickeloxyden.

gelingt es auch nicht, zugesetztes Nickelmetall durch die Leitfähigkeit wieder aufzufinden. Sie kommen daher zu der merkwürdigen Ansicht, daß dieses bei der Hydrierung oxydiert wird.¹⁾ Wenn also selbst große Mengen von metallischem Nickel durch die Leitfähigkeit nicht immer erkannt werden können, so läßt sich aus deren Fehlen natürlich kein Schluß auf die Abwesenheit von metallischem Nickel ziehen.

Der hohe spezifische Widerstand ist nicht, wie Erdmann annimmt, eine charakteristische Eigenschaft des Nickelsuboxyds, sondern wird durch die organischen Verunreinigungen bedingt.

Spezifisches Gewicht.

Was soeben über die Widerstandsmessungen gesagt wurde, gilt in noch höherem Maße für die Bestimmungen des spezifischen Gewichts. Vergleicht man die von Siegmund und Suida für verschiedene Katalysatoren gefundenen spezifischen Gewichte (Tabelle S. 456) mit deren Zusammensetzung (Tabelle S. 452), so findet man, daß das spezifische Gewicht im wesentlichen von dem Kohlenstoffgehalt d. h. von dem Gehalt an organischen Beimengungen abhängt.

Nr.	Prozente C	Spez. Gewicht
XV.	11,8	2,81
XVII.	11,6	3,85
V.	10,0	3,80
XVI.	9,9	3,33
VII.	9,8	3,55
IV.	9,6	3,71
III.	8,2	3,49
XVIII.	7,8	3,81
I.	4,8	5,30
VIII.	4,1	5,43
VI.	4,0	5,08
X.	3,0	5,77
XIII.	1,7	7,98

Erdmann findet für reduziertes Nickel das spez. Gewicht 7,6. Nachdem es zum Härten von Baumwollöl gedient hat, zeigt dasselbe Nickel das spez. Gewicht 8,15 (der richtige Wert für reines Nickel ist 8,9). Für Nickeloxyd findet er 4,9 in ungepreßtem Zustand, durch Pressen steigt das spezifische

¹⁾ A. a. O. S. 466.

Meigen: Katalyt. Fetthärtung mittels Nickeloxyden. 401

Gewicht auf 5,4. Nach Verwendung desselben Oxyds zur Härtung von Leinöl ist es auf 4,2, bei Baumwollöl auf 4,5 gesunken. Durch einstündiges Erhitzen im Vakuum bei 260° steigt es wieder auf 5,2.

Es erübrigt sich wohl, über den Wert derartiger Bestimmungen ein Wort zu verlieren. Jedenfalls ist es sehr kühn, daraus die Eigenschaften eines bisher noch völlig unbekanntes Stoffes erschließen zu wollen.

Nickelcarbonylreaktion.

Zum Nachweis des freien Nickels in den gebrauchten Nickeloxyd-katalysatoren haben wir die auch von Bedford und Erdmann für diesen Zweck empfohlene Nickelcarbonylreaktion benutzt. Daß wir hierbei im Gegensatz zu den Genannten ein positives Ergebnis erhielten, soll nach Erdmann nur auf fehlerhafter Ausführung der Reaktion beruhen. Die erste Fehlerquelle liegt nach ihm in der Unreinheit der verwendeten Öle. Hierüber habe ich bereits das Nötige gesagt. Eine zweite Fehlerquelle sieht er in der zu hohen Temperatur. Wir haben die Reaktion damals bei 80°–90° ausgeführt. Wie Normann und Pungs inzwischen gezeigt haben, erhält man sie auch schon bei 30°.

Daß trockenes Nickeloxyd bei 90° nicht durch Kohlenoxyd reduziert wird, hat Erdmann selbst festgestellt.

Während die Reduktion von Nickeloxiden mit Wasserstoff nach Erdmann durch die Gegenwart von Öl verhindert oder doch erschwert wird, soll dieses die Reduktion der gleichen Oxyde mit Kohlenoxyd begünstigen. Tatsächlich wirkt Kohlenoxyd bei der von uns angewandten Temperatur noch nicht auf Nickeloxyd ein, oder doch nur so langsam, daß dies für den Nachweis freien Nickels durch die Carbonylreaktion keine Bedeutung hat.

a) 0,2 g NiO (E) wurden in 80 g Sesamöl verteilt und 1 Stunde lang bei 95° Kohlenoxyd durchgeleitet. In einem vorgelegten, erhitzten Glasrohr setzte sich keine Spur eines Nickelspiegels ab; auch mit Dimethylglyoxim konnte nach Ausspülen des Rohrs mit Salpetersäure in der Lösung kein Nickel nachgewiesen werden.

b) 1 g NiO (N) wurde in 100 g Sesamöl verteilt und 1 Stunde lang Kohlenoxyd bei 95° durchgeleitet. Auch hier wurde in dem erhitzten

402 Meigen: Katalyt. Fetthärtung mittels Nickeloxyden.

Glasrohr weder ein Spiegel erhalten, noch ließ sich nach Aseptülen mit Salpetersäure mittels Dimethylglyoxim Nickel nachweisen.

c) 1 g Ni_2O_3 (K) wurde in 50 g Sojaöl verteilt und 1 Stunde lang Kohlenoxyd bei 85° durchgeleitet. Es zeigte sich weder ein Nickelspiegel, noch konnte Nickel mit Dimethylglyoxim nachgewiesen werden.

Die Oxyde änderten ihre Farbe nicht, ein Zeichen, daß nicht einmal das Nickeloxyd zum Oxydul reduziert worden war.

Wenn Erdmann bei seinen Versuchen mit gebrauchten Katalysatoren Nickelspiegel bekommt, so hat er damit, allerdings unfreiwillig, den sicheren Nachweis erbracht, daß sie freies Nickel enthalten. Er müßte denn seinem hypothetischen Suboxyd die Eigenschaft zuschreiben, durch Kohlenoxyd leichter reduziert zu werden als die gewöhnlichen Nickeloxyde, während es sich Wasserstoff gegenüber gerade umgekehrt verhalten soll. Bei den vielen merkwürdigen Eigenschaften des Nickel-suboxyds könnte freilich auch dies nicht wundernehmen. Bei den früheren Versuchen von Erdmann hat das Suboxyd diese Reduktionsfähigkeit anscheinend noch nicht gehabt, sonst hätte die Carbonylreaktion doch auch damals schon eintreten müssen.

Erdmann glaubt die Reduktionswirkung des Kohlenoxyds auf das Nickeloxyd dadurch bewiesen zu haben, daß er gleichzeitig mit der Carbonylbildung das Auftreten einer kleinen Menge Kohlendioxyd feststellen konnte. Er nimmt ohne weiteres an, daß dieses dadurch gebildet wird, daß das Kohlenoxyd durch das Nickeloxyd oxydiert wird. Hierbei hat er aber die bereits bekannte Tatsache¹⁾ nicht beachtet, daß Kohlenoxyd beim Überleiten über metallisches Nickel in Kohlendioxyd und Kohlenstoff zerfällt. Diese Reaktion



tritt schon bei 80° — 85° ein, wie aus folgendem Versuch hervorgeht.

2 g Ni_2O_3 (K) wurden 1 Stunde lang bei 280° im Wasserstoffstrom reduziert. Nach dem Abkühlen wurde bei 80° — 85° Kohlenoxyd darüber geleitet. Dieses wurde aus Ameisensäure und Schwefelsäure entwickelt und zunächst durch einen Turm mit festem Ätzkali, dann durch eine Waschflasche mit alkalischer Pyrogallollösung und eine solche mit Barytwasser geleitet und mit konzentrierter Schwefelsäure getrocknet. Nach

¹⁾ Gmelin-Kraut-Friedheim-Peters, Handb. der anorg. Chem. I, 3, S. 565.

Meigen: Katalyt. Fetthärtung mittels Nickeloxiden. 403

dem Überstreichen des reduzierten Nickels ging das Gas wiederum durch eine Flasche mit Barytwasser. Während die vorgelegte Baryumhydroxydlösung ebenso wie die Pyrogallollösung unverändert blieben, erzeugte das austretende Gas in dem Barytwasser sehr bald eine Trübung von Baryumcarbonat, die sich nach $\frac{1}{2}$ —1 Stunde zu einem erheblichen Niederschlag vermehrte. Beim Auflösen des Nickels in verdünnter Schwefelsäure blieb eine kleine Menge Kohle zurück, während sich die gleiche Menge Oxyd völlig klar löste. Der Zerfall des Kohlenoxyds in Kohlendioxyd und Kohlenstoff findet also bei Gegenwart von feinverteiltem Nickel schon bei 80° — 85° statt. Hierdurch erklärt sich das Auftreten von Kohlendioxyd bei dem Versuch von Erdmann. „Er bietet ein lehrreiches Beispiel, wie eine an sich richtige Beobachtung durch Vernachlässigung der vorhandenen Fehlerquellen zu ganz falschen Schlüssen führen kann“ (Erdmann)¹⁾.

Zur weiteren Bestätigung unserer früheren Feststellung, daß sich freies Nickel durch Carbonylbildung schon nachweisen läßt, wenn erst eine geringe Härtung eingetreten ist, habe ich folgende Versuche ausgeführt.

Nr.		Katalysator	Zeitdauer in Stunden	Schmelz- punkt	Jodzahl
8	Sojaöl	Ni ₂ O ₃ (K)	2	39°	64
9	Sesamöl	„	„	41°	59
10	Sojaöl	NiO (N)	5	flüssig	108

Alle Versuche wurden mit 100 g Öl und 1 g Katalysator im Bodenrohrkolben bei 250° — 260° unter Durchleiten von 250—300 Liter Wasserstoff in der Stunde ausgeführt.

Nach dem Abkühlen wurde bei Versuch 8 und 9 bei 32° — 33° , bei Versuch 10 bei 50° Kohlenoxyd durchgeleitet. Das entstehende Nickelcarbonyl wurde in einem erhitzten Glasrohr zersetzt. Bei Versuch 8 war die Nickelabscheidung schon nach 5 Minuten bemerkbar; nach 10 Minuten war der Nickelspiegel sehr stark. Bei Versuch 9 war die Nickelabscheidung etwas geringer, nach $\frac{1}{4}$ Stunde war aber der Spiegel bereits sehr deutlich. Bei Versuch 10 hatte sich nach 20 Minuten ein starker Nickelspiegel gebildet.

Stellt man den gleichen Versuch mit reduziertem Nickel an, das zur Ölhärtung gedient hat, so erhält man keineswegs immer sofort einen Nickelspiegel; man muß oft $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ Stunde lang warten, bis sich ein solcher bildet. Zuweilen bleibt er

¹⁾ A. a. O. S. 498.

404 Meigen: Katalyt. Fetthärtung mittels Nickeloxyden.

auch nach dieser Zeit aus, wenn z. B. bei unreinen Ölen die einzelnen Nickelteilchen von den Verunreinigungen stark umhüllt sind. Das Ausbleiben der Reaktion ist daher kein Beweis für die Abwesenheit, ihr Eintreten dagegen immer ein Beweis für die Anwesenheit von freiem Nickel.

Zusammensetzung des Katalysators.

In unserer früheren Arbeit hatten wir zwei Analysen gebrauchter Nickeloxydkatalysatoren mitgeteilt, aus denen zweifellos hervorging, daß sie selbst bei Annahme eines Nickelsuboxyds von der Formel Ni_2O freies Nickel enthielten. Unser Befund ist dann von Normann und Pungs durch eine größere Zahl von Analysen bestätigt worden. Wenn Erdmann dieser Nachweis nicht gelingt, so liegt dies u. a. daran, daß er die auch nach seinen eigenen Analysen in den Katalysatoren vorhandenen fremden Bestandteile ganz unberücksichtigt läßt; ebensowenig nimmt er darauf Rücksicht, daß noch erhebliche Mengen von Nickeloxyd darin enthalten sind, wovon man sich in den meisten Fällen beim Lösen in Säure schon durch den bloßen Augenschein überzeugen kann. Durch Beimengung einer genügenden Menge von Nickeloxyd kann natürlich der Gehalt an Nickel stets soweit heruntergedrückt werden, daß er unter den eines Suboxyds sinkt.

Um auch dem Einwand zu begegnen, daß der früher von uns benutzte Kupferbecher irgend einen Einfluß auf das Ergebnis ausgeübt haben könnte, habe ich die folgenden Versuche teils in einem Emaillebecher mit Glasrührer, teils in einem Bodenrohrkolben nach Erdmann ausgeführt.

Nr.		Angewandte Menge Öl in g	Katalysator		Temperatur	Zeitdauer in Stunden	Wasserstoff Stundenliter	Schmelzpunkt	Jodzahl	
				g						
1	Erdnußöl	200	NiO (E)	1	240°-250°	2	250-300	flüssig	74	} Bodenrohrkolben
11	Sojaöl	100	"	1	250°-260°	3	"	56°	88	
12	Sesamöl	100	Ni ₂ O ₃ (K)	1	"	"	100-150	flüssig	—	} Rührbecher
7	"	150	"	1,5	"	"	250-300	42°	57	

Nr. 1. Der mit dem Magnet ausgezogene Anteil des Katalysators entwickelte beim Lösen in verdünnter Schwefelsäure 23,8 ccm H₂ (0°,

Meigen: Katalyt. Fetthärtung mittels Nickeloxiden. 405

760 mm), entspr. 0,585 g wirksamem Nickel. Die Gesamtmenge des Nickels wurde elektrolytisch zu 0,0850 g bestimmt. Würde die Wasserstoffentwicklung durch ein Suboxyd Ni_2O veranlaßt sein, so hätte mindestens 0,0877 g Gesamtnickel gefunden werden müssen, d. h. 8,2% mehr, als wirklich vorhanden war.

Nr. 11. Beim Lösen in Schwefelsäure wurden 50 ccm H_2 (0°, 760 mm) erhalten, entspr. 0,1807 g wirksamem Nickel. Die Gesamtmenge des Nickels betrug 0,1500 g. Bei Annahme eines Suboxyds hätten 0,1961 g Nickel vorhanden sein müssen, also 80,7% mehr als gefunden wurde.

Nr. 12. Beim Lösen in Schwefelsäure entwickelten sich 16,9 ccm H_2 (0°, 760 mm), entspr. 0,0898 g wirksamem Nickel. Die Gesamtmenge des Nickels betrug 0,0587 g. Bei Annahme eines Suboxyds Ni_2O hätten 0,0597 g Nickel vorhanden sein müssen, d. h. 11,2% mehr als gefunden wurden.

Nr. 7. Beim Lösen in Schwefelsäure wurden 47,8 ccm H_2 (0°, 760 mm) erhalten, entspr. 0,1244 g wirksamem Nickel. Die Gesamtmenge des Nickels betrug 0,1629 g. Wollte man die Wasserstoffentwicklung auf ein Suboxyd Ni_2O zurückführen, so hätten mindestens 0,1866 g Nickel gefunden werden müssen, also 14,6% mehr als vorhanden war.

Alle vier Analysen beweisen also selbst bei Annahme eines Nickelsuboxyds Ni_2O die Anwesenheit von freiem Nickel. Gibt man dem Suboxyd die Formel Ni_2O , so ist die Menge des freien Nickels natürlich viel größer. Sieht man von der rein hypothetischen und durch nichts begründeten Annahme eines Suboxyds überhaupt ab, so ist das wirksame Nickel gleich dem freien Nickel, d. h. es sind bei

Nr. 1	68,8 %	Nr. 19	74,1 %
Nr. 12	76,4 „	Nr. 9	87,1 „

freies Nickel vorhanden gewesen.

Die im vorstehenden beschriebenen Untersuchungen haben somit unsere früheren Angaben in allen Punkten bestätigt: Bei der Anwendung von Nickeloxiden zur katalytischen Reduktion ungesättigter Fette wird stets metallisches Nickel gebildet, das sich durch die elektrische Leitfähigkeit, durch Nickelcarbonylbildung und durch die Analyse nachweisen läßt.

Da Erdmann die Tatsache der Nickelbildung nicht mehr ernstlich bestreiten kann, stellt er jetzt die Behauptung auf, das so gebildete freie Nickel besitze gar keine katalytische Wirkung, diese komme allein seinem hypothetischen Nickelsuboxyd zu.¹⁾ „Die Hauptfrage ist nicht die, ob durch irgendwelche besonderen Umstände eine Reduktion des Nickeloxides

¹⁾ Dies. Journ. [2] 91, 481 (1915).

406 Meigen: Katalyt. Fetthärtung mittels Nickeloxyden.

bis zu metallischem Nickel während der Ölhärtung herbeigeführt werden und dieses Nickel dann am Schlusse des Versuchs qualitativ nachgewiesen werden kann. Vielmehr handelt es sich um die Frage: Sind Nickeloxyde oder ist ein bestimmtes Nickeloxyd imstande, Wasserstoff katalytisch zu übertragen?“

„Die Sache liegt demnach so, daß jeder erfolgreiche, ohne Nickelbildung verlaufene Hydrogenisationsversuch¹⁾, der in einem beliebigen Stadium der Härtung abgebrochen werden kann, den Beweis entscheidend vervollständigt, daß ein Nickeloxyd der Katalysator ist und dem Metall bei diesem Prozeß keine Bedeutung für die Wasserstoffübertragung zukommt, daß hingegen alle Versuche, bei denen etwas Nickel qualitativ gefunden wird, nicht das Gegenteil beweisen.“ Die Beweisführung macht er sich sehr leicht. Weil er bei einigen Versuchen mit Nickeloxyden eine bessere Härtung erzielt als mit dem aus dem gleichen Oxyd reduzierten Metall, soll das letztere überhaupt bedeutungslos sein.

Wir hatten es in unserer früheren Mitteilung dahingestellt gelassen, ob nicht die Anwendung von Nickeloxyden gegenüber der von metallischem Nickel insofern einen technischen Fortschritt bedeute, als das bei der Reduktion des Oxyds im Öl entstehende Metall viel feiner verteilt und daher katalytisch wirksamer sein konnte. Nach unseren damaligen Versuchen war dies nicht der Fall; wir erhielten ein besseres Ergebnis, wenn wir das Oxyd vorher zu Metall reduzierten, als wenn wir es als Oxyd anwandten. Die bei weitem beste Härtung erhielten wir mit einem technischen Katalysator, der sicher alles Nickel als Metall enthielt. Die von uns veröffentlichten Kurven sollen nicht nur den Verlauf unserer eigenen Versuche mit Nickel und Nickeloxyd darstellen, sondern tun dies auch wirklich und haben mit den aus dem chemischen Laboratorium der Ölwerke Germania in Emmerich dem Patentamt im Einspruchsverfahren mitgeteilten Versuchen gar nichts zu tun. Wenn Erdmann eine Ähnlichkeit (nicht Identität) der Zahlen bei Anwendung des technischen Katalysators (und nur bei diesem einen Versuch) findet, so ist dies ganz richtig, aber auch nicht verwunderlich, da dieser technische Katalysator

¹⁾ D. h. jeder Versuch, bei dem es Erdmann nicht gelingt, freies Nickel nachzuweisen.

Meigen: Katalyt. Fetthärtung mittels Nickeloxyden. 407

eben der gleiche war, wie er in Emmerich zur Ölhärtung benutzt wird. Es wäre im Gegenteil merkwürdig, wenn man unter gleichen Versuchsbedingungen mit dem gleichen Material wesentlich verschiedene Zahlen finden würde. Die Herstellungsweise dieses Katalysators haben wir damals aus guten Gründen nicht näher beschrieben. Im übrigen haben wir unsere Versuchsbedingungen so weit angegeben, daß jeder vorurteilsfreie Leser die Ergebnisse nachprüfen kann, wie dies auch bereits mehrfach geschehen ist.

Wenn Erdmann mit seiner Unterscheidung zwischen Gutachten und wissenschaftlicher Arbeit sagen will, daß ein Gutachten weniger gut begründet zu sein braucht, so bin ich durchaus anderer Meinung.

Die von Erdmann gemachte Beobachtung der besseren Wirkung des Nickeloxydes ist, ebenso wie die unsrige der besseren Wirkung des Metalls, richtig, aber beide sind unvollständig. Wie die nachfolgenden Versuche zeigen, besitzt in manchen Fällen das Oxyd als solches, in anderen das daraus durch Reduktion entstandene Metall die bessere katalytische Wirkung. Die Versuche wurden mit drei verschiedenen Oxyden, sowie dem daraus durch einstündiges Erhitzen im Wasserstoffstrom auf 280° gewonnenen Metall ausgeführt. Die Härtung mit dem Oxyd wurde bei 250°—260°, die mit dem Metall bei 170°—180° vorgenommen.

Zeit in Stunden	NiO (E) Sojaöl Bodenrohrkolben				Ni ₂ O ₃ (K) Sesamöl Emallebecher				Ni(OH) ₂ Kahlbaum Sesamöl Emallebecher			
	Oxyd		Metall		Oxyd		Metall		Oxyd		Metall	
	Jodsahl	Schmelzpunkt	Jodsahl	Schmelzpunkt	Jodsahl	Schmelzpunkt	Jodsahl	Schmelzpunkt	Jodsahl	Schmelzpunkt	Jodsahl	Schmelzpunkt
0	117	—	117	—	110	—	110	—	110	—	110	—
1/2	106	—	110	—	108	—	108	—	—	—	—	—
1	92	—	108	—	95	—	107	—	74	29°	58	42°
1 1/2	75	84°	91	—	89	—	105	—	—	—	—	—
2	59	41°	81	—	66	37°	104	—	60	41°	42	51°
2 1/2	—	48°	69	37°	68	38°	101	—	—	—	—	—
3	33	56°	58	42°	57	42°	95	—	56	44°	38	55°

408 Meigen: Katalyt. Fetthärtung mittels Nickeloxyden.

Das von uns früher angewandte Oxyd war durch Glühen von gewöhnlichem Nickelnitrat (von Merck) hergestellt. Neuere Versuche haben ergeben, daß es sehr auf die Natur des Oxyds ankommt, ob es als Oxyd oder als Nickel wirksamer ist. Chemisch reine Oxyde härten im allgemeinen, aber nicht immer, besser als das daraus gewonnene Metall, bei technischen ist es meist umgekehrt. Der Widerspruch zwischen Erdmanns und unseren Versuchen ist also wohl darauf zurückzuführen, daß Erdmann mit chemisch reinem, wir dagegen mit einem technisch reinen Oxyd gearbeitet haben. Für die Entscheidung einer technischen Frage ist es doch wohl richtiger, nicht von chemisch reinen, sondern von gewöhnlichen Handelspräparaten auszugehen. Die schlechte Wirkung des ganz reinen Metalls ist sicher darauf zurückzuführen, daß es bei der Reduktion stark zusammensintert und daher eine viel kleinere Oberfläche besitzt, als das durch Reduktion im Öl entstehende Metall, das am Zusammensintern sowohl durch das Öl, wie das stets vorhandene unreduzierte Oxyd verhindert wird. Letzteres wirkt hierbei wie ein indifferenten Träger. Zur völligen Aufklärung, warum einmal das Oxyd, ein andermal das Metall die bessere Wirkung zeigt, sind jedoch noch eingehendere Untersuchungen nötig. Aber auch in den Fällen, bei denen man mit dem Oxyd bessere Ergebnisse erhält, als mit dem Metall, handelt es sich nicht um einen anderen Katalysator, sondern lediglich um eine andere Herstellungsweise des gleichen Katalysators, nämlich des metallischen Nickels. Diese kann an sich sehr wohl einen technischen Fortschritt bedeuten und daher auch patentfähig sein.

Die Bildung metallischen Nickels im Katalysator soll sich nach Erdmann dadurch zu erkennen geben, daß der Katalysator aus dem gehärteten Öl ausflockt. Der ausgeflockte Katalysator soll seine katalytische Wirkung völlig verloren haben. „Ein solcher nickelhaltiger, ausgeflockter Niederschlag ist unbrauchbar zur Wasserstoffübertragung. Nickelbildung muß also bei dem Nickeloxydhärtungsprozeß mit möglichster Sorgfalt vermieden werden.“¹⁾ Daß der Katalysator nach Beendigung der Härtung, wenn die Jodzahl ganz oder doch nahezu

¹⁾ A. a. O. S. 487 Anmerkung 2.

Meigen: Katalyt. Fetthärtung mittels Nickeloxyden. 409

auf Null gesunken ist, ausflockt, stimmt mit meinen Beobachtungen überein. Dieser ausgeflockte Katalysator ist aber keineswegs unwirksam; bringt man ihn in frisches Öl, so verteilt er sich darin wieder ebenso wie vorher mit tiefschwarzer Farbe. Er zeigt in vielen Fällen infolge seines Gehaltes an freiem Nickel jetzt sogar eine noch bessere katalytische Wirkung als das ursprüngliche Oxyd.

Bei dem folgenden Versuch habe ich alle Bedingungen so gewählt, wie sie nach Erdmann für eine Nickelbildung möglichst günstig, also für eine Nickeloxydkatalyse möglichst ungünstig sind: zu große Menge des Katalysators, zu hohe Temperatur, „Überhärtung“.

100 g Sesamöl wurden mit 5 g Ni_2O_3 (K) 9 Stunden lang bei 275° bis 285° im Bodenrohrkolben gehärtet. Der Katalysator war vollständig ausgeflockt und konnte durch Abgießen leicht vom Fett getrennt werden. Dieses hatte den Schmelzpunkt 67° und die Jodzahl 2,5. Der vom Fett möglichst befreite Katalysator wurde mit 100 g frischem Sesamöl versetzt, in dem er sich leicht verteilte. Die Mischung zeigte den Schmelzpunkt 25° und die Jodzahl 79. Nach dreistündiger Härtung bei 200° hatte das Fett den Schmelzpunkt 54° . Der wiederum völlig ausgeflockte Katalysator wurde jetzt mittels Benzol vom Fett vollständig befreit und mit dem Magnet ausgezogen. Mit 0,5 g des magnetischen Anteils wurden von neuem 50 g Sesamöl 8 Stunden lang bei 240° – 250° gehärtet und hierbei der Schmelzpunkt 55° erreicht.

Hieraus ergibt sich, daß auch ein ausgeflockter, also auch nach Erdmann nickelhaltiger, Katalysator sehr wirksam sein kann.

Da sich die Suboxydtheorie als ungenügend erwiesen hat, unsere Feststellung zu widerlegen, daß bei der Fetthärtung mit Nickeloxyden immer freies Nickel gebildet wird, muß Erdmann jetzt schon seine Zuflucht zu Nickeloxydhydrüren nehmen. Daß man sich solche Nickeloxydhydrüre theoretisch, d. h. auf dem Papier, leicht vorstellen kann, gebe ich gern zu; damit ist aber noch nicht bewiesen, daß sie auch wirklich vorhanden sind, insbesondere, daß sie bei der Nickeloxydkatalyse eine Rolle spielen.

Das Vorhandensein von Hydrüren in den Katalysatoren schließt Erdmann lediglich daraus, daß sie beim Erhitzen auf 260° – 270° Wasser abgeben. Dieses Wasser rührt aber teils von einer Zersetzung der organischen Stoffe her, teils ist

410 Meigen: Katalyt. Fetthärtung mittels Nickeloxyden.

es auch wohl schon als solches noch in den Katalysatoren enthalten, da sie nur bis zu „fast“ konstantem Gewicht getrocknet waren.

Daß die Reduktion des Nickeloxyduls durch die Gegenwart ungesättigter organischer Verbindungen hinderlich beeinflußt wird, ist auch meine Ansicht. Diese Behinderung besteht aber nicht, wie Erdmann meint, darin, daß die Reduktion bei der Bildung eines Suboxyds stehen bleibt, sondern darin, daß die Reduktion zunächst nur oberflächlich erfolgt. Sobald die Oberfläche zu Metall reduziert ist, setzt die katalytische Wirkung ein und der Wasserstoff wird zur Hydrierung der organischen Substanz verbraucht; die weitere Reduktion des Nickeloxyds wird daher langsamer erfolgen, um so mehr, als die Metallschicht das darunter befindliche Oxyd vor der unmittelbaren Einwirkung des Wasserstoffs schützt.

Die Existenzfähigkeit eines Nickelsuboxyds ist von mir niemals bestritten worden. Ich bestreite nicht einmal die Möglichkeit, daß ein solches Suboxyd bei der Fetthärtung mit Nickeloxyden gebildet werden kann, da das Nichtvorhandensein eines solchen Suboxyds in den Katalysatoren überhaupt nicht beweisbar ist. Es steht also jedem frei, die Gegenwart eines Suboxyds darin anzunehmen und diesem auch katalytische Wirkungen beizulegen. Begründet ist allerdings eine derartige Annahme nicht. Wir wissen, daß metallisches Nickel ein ausgezeichneter Katalysator ist; wir wissen ferner, daß in den Katalysatoren metallisches Nickel in genügender Menge vorhanden ist; wir wissen nicht, ob darin außerdem noch ein Nickelsuboxyd enthalten ist; wir wissen ebensowenig, ob ein solches Nickelsuboxyd katalytische Eigenschaften besitzt. Der Unterschied in der Auffassung von Erdmann und mir besteht nun darin, daß er aus dem eben angeführten den Schluß zieht, daß Nickelsuboxyd der eigentliche Katalysator ist, während ich daraus schließe, daß das freie Nickel die katalytische Wirkung ausübt.

Zusammenfassung.

1. Durch die von Bartels und mir ausgeführten Untersuchungen ist festgestellt, daß Nickeloxyde als Reduktions-

Meigen: Katalyt. Fetthärtung mittels Nickeloxiden. 411

katalysatoren bei der Fetthärtung nur dann wirksam sind, wenn sie freies Metall enthalten.

2. Die gegen unsere früheren Versuche von Erdmann erhobenen Einwände beruhen größtenteils auf falschen Voraussetzungen und sind ohne Ausnahme hinfällig.

3. Die Anwesenheit von freiem Nickel in den gebrauchten Katalysatoren wurde durch weitere Versuche mit anderen Ölen und anderen Nickeloxiden aufs neue bestätigt.

4. Mangel an Leitfähigkeit oder Nichteintreten der Carbo-nylreaktion ist niemals beweisend für die Abwesenheit, der positive Ausfall dieser Prüfungen dagegen stets beweisend für die Anwesenheit von freiem Nickel.

5. Die spezifischen Gewichte der Katalysatoren hängen im wesentlichen von der Menge der organischen Verunreinigungen ab und beweisen daher nichts für das Vorhandensein eines Nickelsuboxyds.

6. Die von Bedford und Erdmann ausgesprochene, auch von Siegmund und Suida vertretene Ansicht, daß bei der Fetthärtung mittels Nickeloxiden ein Nickelsuboxyd gebildet werde, ist durch nichts gerechtfertigt. Ebenso unbewiesen ist die von Erdmann neuerdings aufgestellte Theorie der Bildung von Nickeloxydhydraten.

Freiburg i/Br., Oktober 1915.

Die angebliche Bildung von Persilikat bei der Einwirkung von Luft auf Natriumsilikatlösungen;

von

Hugo Ditz.

[Mittellung aus dem Laboratorium für chemische Technologie anorgan.
Stoffe der Deutschen Technischen Hochschule zu Prag.]

Im Anschluß an eine vorausgehende Veröffentlichung von A. Komarowsky¹⁾, betreffend die Einwirkung des Wasserstoffperoxyds auf das Kieselsäuregel, welche zu einem Produkte führte, das entweder als Perkieselsäure oder als Perhydrogel der Kieselsäure anzusehen ist, wurden von Ed. Jordis²⁾ einige Beobachtungen mitgeteilt, welche die Annahme von Persilikaten stützen sollten. Unter anderem gibt Jordis an, daß aus Wasserglas- oder Alkalisilikatlösungen genügender Konzentration, die einige Monate lose verschlossen oder offen an der Luft stehen gelassen worden waren, bei Zusatz von Salzsäure neben Kohlensäure deutlich Chlorgas entweicht. So zeigte eine 2 mol. Natriumsilikatlösung, die etwa ein Jahr lang in offener Flasche im Zimmer, später im Keller gestanden hatte und infolge Einwirkung der Luftkohlensäure einen starken Bodensatz aufwies, beim Versetzen mit Salzsäure das Entweichen von Kohlensäure mit starkem Geruch nach Chlor und die gleiche Erscheinung wurde an anderen Lösungen, die auch monatelang standen, ebenfalls beobachtet. Dazu bemerkte dann Jordis: „Eine Täuschung oder ein Zufall ist daher ausgeschlossen. Eine Erklärung der Erscheinung, die an die Aufnahme von Sauerstoff durch Terpentinöl erinnert, kann noch nicht gegeben werden.“ Obwohl also danach eine Erklärung für die gemachte Beobachtung nicht gegeben werden konnte, so wurde diese doch ausdrücklich als eine Stütze für die Annahme von Persilikaten angesehen.

Ohne die Existenzmöglichkeit von Persilikaten selbst in Zweifel zu ziehen, muß doch die Aufnahme von Sauerstoff bei

¹⁾ A. Komarowsky, Chem. Ztg. 38, 121 (1914).

²⁾ Ed. Jordis, Chem. Ztg. 38, 221 (1914).

der Einwirkung von Luft auf Alkalisilikatlösungen (bei gewöhnlicher Temperatur und normalem Druck) unter Bildung eines Persilikates gleichviel welcher Zusammensetzung von vornherein als wenig wahrscheinlich angesehen werden. Denn für die bekannten Persalze (Perborat, Percarbonat usw.) ist eine ähnliche Entstehungsmöglichkeit bisher meines Wissens nicht beobachtet worden, so daß es auffallend wäre, daß dies gerade bei der Kieselsäure, der, wie Jordis selbst annimmt, die Fähigkeit zur Bildung der Perverbindung nur in schwächerem Grade zukommen dürfte, der Fall sein sollte.

Nun bestand die von Jordis gemachte Beobachtung darin, daß bei Zusatz von Salzsäure zu längere Zeit an der Luft stehenden Natriumsilikatlösungen die entweichende Kohlensäure deutlichen bzw. starken Geruch nach Ohlor aufwies. Irgend eine andere Reaktion, welche auf das Vorhandensein einer Perverbindung hindeuten würde, wurde anscheinend nicht ausgeführt, wenigstens ist darüber nichts angegeben. Nun dürfte aber etwa vorhandenes Persilikat bei Zusatz von verdünnter Schwefelsäure unter Bildung von Kieselsäure und Wasserstoffperoxyd zerfallen, also dann die Reaktionen des letzteren zeigen, wie dies ja auch beim Percarbonat und Perborat der Fall ist.¹⁾ Dafür würden auch die Angaben von Komarowsky (a. a. O.) sprechen, gemäß welchen die durch Einwirkung von 80 Prozent Wasserstoffperoxyd auf das Hydrogel der Kieselsäure erhaltene Substanz Kaliumpermanganatlösung entfärbt und die Reaktion auf Überchromsäure gibt. Die von Komarowsky außerdem noch angeführten Reaktionen, Abspaltung des Halogens aus Salzsäure bzw. Kaliumjodidlösung, können naturgemäß nicht als charakteristisch für Wasserstoffperoxyd bzw. für die Perverbindung der Kieselsäure angesehen werden, besonders dann, wenn die Möglichkeit vorliegt, daß die zu prüfende Substanz Verunreinigungen enthalten könnte, welche die gleichen Reaktionen hervorrufen.

So z. B. könnte die Ausscheidung von Jod aus Kaliumjodidlösung (bei Gegenwart von Säure) eintreten, wenn die Kieselsäure bzw. das Wasserglas Ferri Eisen als Verunreinigung

¹⁾ Vgl. die Angaben in Gmelin-Friedheim, Handbuch d. anorg. Chemie, Bd. II, Abt. 1, S. 428 u. 450.

414 Ditz: Die angebliche Bildung von Persilikat etc.

enthalten würden, was häufig der Fall sein dürfte.¹⁾ Das Freiwerden von Chlor bei der Zersetzung mit Salzsäure könnte beispielsweise dann zu beobachten sein, wenn das Wasserglas Mangan als Verunreinigung enthält, da dieses bei der Einwirkung von Luft (bei Gegenwart von Hydroxylionen) infolge Autoxydation in eine höhere Oxydationsform übergehen und dann mit Salzsäure Chlor liefern würde. Aber selbst wenn man von der möglichen Gegenwart dieser beiden Verunreinigungen im Wasserglas zunächst ganz absehen wollte, so müßte noch ein anderer Umstand in Berücksichtigung gezogen werden, der speziell die Entstehung von Chlor bei Zersetzung der längere Zeit der Luft ausgesetzten Wasserglaslösung möglicherweise verursachen könnte, ohne daß dabei die von Jordis angenommene Bildung von Persilikat eine Rolle spielen würde.

Gelegentlich der Nachprüfung einiger von N. Tarugi²⁾ und von W. Vaubel³⁾ gemachten Beobachtungen über die angebliche Bildung eines Peroxyds bei der Einwirkung von Luft auf Kalkhydrat (bei gewöhnlicher Temperatur) habe ich vor etwa 2 Jahren⁴⁾ festgestellt, daß die von den genannten Verfassern mitgeteilten Reaktionen nicht auf vorhandenes Peroxyd, sondern durch im Kalkhydrat enthaltene Verunreinigungen (hauptsächlich Eisen in Ferriform, zum Teil auch Mangan), sowie auf infolge der Einwirkung der Luft auf das Kalkhydrat gebildetes Nitrit hervorgerufen werden. Es konnte gezeigt werden, daß Kalkhydrat schon nach 4—5stünd. Lufteinwirkung bei der Prüfung mit der essigsäuren Lösung von α -Naphthylamin-Sulfanilsäure eine auf Nitrit hinweisende Rosafärbung ergab, die mit der Fortdauer der Lufteinwirkung zunahm. Dagegen konnte selbst nach 100tägiger Lufteinwirkung mit der äußerst empfindlichen und charakteristischen Titansäurereaktion Superoxyd im Kalkhydrat nicht nachgewiesen werden. Über die Art der Bildung von Nitrit (und Nitrat) in der Luft

¹⁾ Vgl. Ed. Jordis, Z. anorg. Chem. 56, 300 ff. (1907).

²⁾ N. Tarugi, Gazz. chim. 34, II, 254 (1904); Chem. Centr. 1904, II, 8. 1581.

³⁾ W. Vaubel, Z. angew. Chem. 25, 2300 (1912); dies. Journ. [2] 86, 366 (1912); 88, 61 (1913).

⁴⁾ H. Ditz, dies. Journ. [2] 87, 208 (1913); 88, 448 (1913); vgl. auch Z. angew. Chem. 26, I, 596 (1913).

ausgesetztem Kalkhydrat und anderen Verbindungen habe ich dann mit Fr. Kanhäuser weitere Untersuchungen durchgeführt und die mit dieser Frage in Zusammenhang stehende Literatur eingehend besprochen.¹⁾

Die grundlegende Beobachtung, wonach verschiedene Substanzen bei der Einwirkung der Luft Stickstoffsäuren aus derselben aufnehmen können, sowie die Entstehungsursache dieser Verbindungen waren bereits vielfach Gegenstand von Untersuchungen und Kontroversen gewesen. Nach A. Baumann²⁾, der die in älteren Arbeiten enthaltenen Untersuchungsergebnisse einer Nachprüfung unterzogen und zahlreiche neue Beobachtungen mitgeteilt hatte, nehmen besonders alkalische Verbindungen Stickstoffsäuren, die in der Luft als solche enthalten sind und deren Bildung auf Verbrennungsvorgänge zurückgeführt werden kann, auf. In meiner erwähnten, mit Kanhäuser veröffentlichten Abhandlung wurden auf Grund von Versuchen Angaben über den Chemismus der Bildung der Stickstoffsäuren und ihrer Aufnahme durch Kalkhydrat gemacht, wofür letzterer Vorgang auch in quantitativer Hinsicht studiert worden ist. Die Absorption der Stickstoffsäuren aus der Luft erfolgt naturgemäß auch durch andere alkalische Verbindungen, wie Barythydrat, Ätzkali, selbst durch Calciumcarbonat, ferner auch durch Kalkmilch, so daß angenommen werden konnte, daß auch die infolge eintretender Hydrolyse stark alkalische Lösung des Wasserglases sich in gleicher Weise verhalten dürfte.

Käufliches Wasserglas wurde in ziemlich konzentrierter wäßriger Lösung in Porzellanschalen an der Luft stehen gelassen und von Zeit zu Zeit (bei wiederholter Ergänzung des verdampfenden Wassers) Proben der Lösung auf Nitrit (mit α -Naphthylamin-Sulfanilsäurereagens) und auf Wasserstoffperoxyd (mittels der Titansäurereaktion) geprüft. Schon nach 2 Tagen konnte bei der Prüfung auf Nitrit (in essigsaurer Lösung) eine ziemlich intensive Rosafärbung beobachtet werden; mit der Titansäurelösung trat keinerlei Färbung auf. Diese Reaktionen wurden nun bei zwei Wasserglaslösungen 3 Monate hindurch in verschiedenen Zeitabständen (nach 1, 2, 4, 10, 11 und 12 Wochen) wiederholt, wobei sich eine bedeutende Zu-

¹⁾ H. Ditz u. Fr. Kanhäuser, dies. Journ. [2] 88, 456 (1913).

²⁾ A. Baumann, Landw. Versuchstat. 35, 217 (1889).

416 Ditz: Die angebliche Bildung von Persilikat etc.

nahme der Rotfärbung bei der Reaktion auf Nitrit ergab, während die Prüfung auf Wasserstoffperoxyd auch nach dreimonatiger Lufteinwirkung negativ ausfiel. Bei der großen Empfindlichkeit der für Wasserstoffperoxyd charakteristischen Titansäurereaktion kann, da nach dreimonatiger Lufteinwirkung keine Spur von Wasserstoffperoxyd nachweisbar war, daraus der Schluß gezogen werden, daß dies voraussichtlich bei noch längerer Einwirkung auch kaum der Fall sein wird. Nach dem früher Gesagten ist dann aber auch der weitere Schluß gestattet, daß die Entstehung von Persilikat bei der Einwirkung von Luft auf Alkalisilikatlösung (bei gewöhnlicher Temperatur und normalem Druck) sehr unwahrscheinlich ist.

Während bei der Prüfung auf Nitrit mit dem Naphtylaminreagens in der 3 Monate lang der Luft ausgesetzten Wasserglaslösung eine sehr intensive rote Färbung beobachtet wurde, gab die mit der Brucinreaktion ausgeführte Prüfung auf Nitrat nur eine äußerst schwache Gelbfärbung. Quantitative Bestimmungen über die Menge der aufgenommenen Stickstoffsäuren habe ich nicht durchgeführt. Wie seinerzeit mitgeteilt worden ist¹⁾, enthielt ein 40 Tage lang der Luft ausgesetztes Kalkhydrat 0,0205% HNO_2 und 0,0094% HNO_3 . Die Gesamtmenge an aufgenommenen Stickstoffsäuren und ebenso das Verhältnis von HNO_2 : HNO_3 könnte bei der Wasserglaslösung ein ganz anderes, als beim festen Kalkhydrat sein, da bei jener die Einwirkung auf eine allerdings durch Kieselsäure und Carbonat stark getrübe Lösung erfolgt und auch andere Verhältnisse hinsichtlich der Hydroxylionenkonzentration gegeben sind, die auf das Verhältnis der beiden Stickstoffsäuren, worauf auch schon (a. a. O.) hingewiesen worden ist, von gewissem Einfluß sein dürften.

¹⁾ Vgl. dies. Journ. [2] 88, 489 (1913) die Analyse der dort angegebenen Kalkprobe (1). — Es sei hier erwähnt, daß E. Terres [J. f. Gasbel. 57, 605, 700 (1914)] gelegentlich von Untersuchungen über den Kohlenoxyd- und Stickoxyd Gehalt von Leucht- und Heißflammen in deren Verbrennungsprodukten 0,0008—0,0017 Vol. NO auf 1 Vol. CO_2 feststellte. Beim Vergleich des Mittelwertes mit dem aus unserer Analyse der Kalkprobe (1) berechneten Verhältnis $\text{NO}:\text{CO}_2$ würde sich eine gute Übereinstimmung ergeben. Allerdings ist, wie schon aus unseren Angaben über den Verlauf der Absorption der Säuren hervorgeht, ein solcher Vergleich nicht ohne weiteres zugänglich.

Der von Jordis bei der Zersetzung der längere Zeit der Luft ausgesetzten Alkalisilikatlösung mit Salzsäure angeblich beobachtete Chlorgeruch könnte nun möglicherweise auf die Gegenwart der Stickstoffverbindungen zurückzuführen sein. Bei Zusatz von mäßig konzentrierter Salzsäure zu der 3 Monate lang der Luft ausgesetzten Wasserglaslösung zeigte die (aus dem gebildeten Natriumcarbonat) sich (namentlich beim Erwärmen der Flüssigkeit) entwickelnde Kohlensäure tatsächlich einen Geruch, der etwas an Chlor erinnerte, aber durch den Geruch nicht sicher als solches identifiziert werden konnte. Ebenso war bei der Zersetzung des erwähnten, 40 Tage lang der Luft ausgesetzten Kalkhydrats mit Salzsäure ein Geruch zu beobachten, der nicht der reinen Kohlensäure zukommt, also, da andere Verunreinigungen nicht in Frage kommen, mittelbar oder unmittelbar auf die vorhandenen Stickstoffverbindungen zurückzuführen wäre. Dabei muß berücksichtigt werden, daß vorhandenes Nitrat unmittelbar mit der Salzsäure (abhängig von den Konzentrationsverhältnissen und der Temperatur) unter Bildung von Chlor reagieren könnte, während die bei Zusatz von Salzsäure aus dem Nitrit freiwerdende salpetrige Säure in der äußerst verdünnten und überdies stark salzsauren Lösung zunächst weitgehenden Zerfall gemäß: $3\text{HNO}_2 = \text{HNO}_3 + 2\text{NO} + \text{H}_2\text{O}$ erfahren wird. Die so entstehende Salpetersäure könnte dann wieder mit der Salzsäure unter Chlorbildung in Reaktion treten, während das Stickoxyd (bzw. daraus entstehendes Stickstoffperoxyd) zum Teil entweichen könnte. Danach könnte also die sich entwickelnde Kohlensäure geringe Mengen bzw. Spuren von Chlor und Stickstoffperoxyd enthalten. Bei länger andauernder Luftwirkung auf die Wasserglaslösung und besonders bei einem erhöhten Gehalt an Stickstoffsäuren in der Atmosphäre des betreffenden Arbeitsraumes¹⁾ könnte schließlich eine der-

¹⁾ Bei meinen Versuchen war die Wasserglaslösung in der Zeit von Ende Juni bis Ende September der Luft ausgesetzt. Während dieser Zeit war natürlich der Arbeitsraum nicht geheizt und es wurde dort auch (während der Sommerferien) nur wenig Leuchtgas verbrannt, so daß die Atmosphäre nur wenig durch Verbrennungsgase verunreinigt, also auch der Gehalt an Stickstoffsäuren nur relativ gering war. Vgl. auch dies. Journ. [2] 88, 465 ff. (1918).

418 Ditz: Die angebliche Bildung von Persilikat etc.

artige Anreicherung an Stickstoffsäuren in der Silikatlösung erfolgen, daß die bei der Zersetzung mit Salzsäure entweichende Kohlensäure eine entsprechend größere, durch den Geruch deutlicher wahrnehmbare Menge an Chlor enthalten würde.

Es sei schließlich noch erwähnt, daß das zu meinen Versuchen verwendete Wasserglas außer geringen Mengen Eisen auch noch Spuren von Mangan als Verunreinigung enthielt; bei der qualitativen Prüfung mit der Marshallschen Reaktion konnte eine deutliche Rosafärbung (von gebildetem Permanganat) beobachtet werden. Da, wie schon früher erwähnt, das Mangan in der alkalischen Lösung des Wasserglases durch den Luftsauerstoff autoxydiert wird, so könnte auch ein etwaiger Mangangehalt des Wasserglases an der Entstehung des Chlors beteiligt sein.

Soweit also die über einen Zeitraum von 3 Monaten sich erstreckenden Versuche einen sicheren Schluß zulassen, kann die von Jordis bei der Einwirkung von Luft auf eine Wasserglaslösung vermutete Bildung eines Persilikats nicht als zutreffend angesehen werden. Denn, abgesehen davon, daß eine solche Entstehungsart schon beim Vergleich mit anderen Persalzen wenig wahrscheinlich ist, wäre zu erwarten, daß ein in der Wasserglaslösung etwa entstehendes Persilikat (bei Zusatz von verdünnter Säure) die Reaktionen des Wasserstoffperoxydes aufweisen sollte. Es konnte aber in der der Luft ausgesetzten Wasserglaslösung auch nach 12 Wochen mittels der empfindlichsten und charakteristischen Titansäurereaktion keine Spur Wasserstoffperoxyd nachgewiesen werden. Der von Jordis bei der Zersetzung der der Luft ausgesetzten Natriumsilikatlösung mit Salzsäure beobachtete Chlorgeruch der entweichenden Kohlensäure ist daher auch nicht auf die Gegenwart von Persilikat zurückzuführen, sondern könnte, von einer etwaigen Verunreinigung des Wasserglases durch Mangan abgesehen, durch die aus der Luft aufgenommenen Stickstoffsäuren verursacht sein.

Prag, im Oktober 1915.

**Über Verwertung der Küchenabfälle
für Gewinnung von Trockenfutter und von Fett
durch Ausnutzung der abgehenden Hitze der
Gasanstalten, sowie anderer industrieller Betriebe;**

von

Geh. Regierungsrat Prof. Dr. A. Frank, Charlottenburg.

In Verfolg der durch die jetzige Kriegslage bedingten Absperrung der Zufuhr ausländischer Futtermittel für die Ernährung und Erhaltung unserer Viehbestände und damit auch indirekt unserer Bevölkerung sind Schwierigkeiten entstanden, welche auf eine sorgfältige Verwendung und Heranziehung vieler im Lande selbst gewonnenen und bisher arg vernachlässigten Futterstoffe hinweisen. Ganz besonders gilt dies für die alltäglich und in größten Mengen erhaltenen Haus- und Küchenabfälle der Großstädte.

In einem bereits unterm 27. November 1914 von den Herren Ministern für Landwirtschaft und des Innern publizierten Rundschreiben an die Städte Preußens ist die Bedeutung dieser Aufgabe an Hand von Gutachten Sachverständiger, sowie von Berichten städtischer Verwaltungen eingehend erörtert; dagegen ist bei dem durch die Umstände gebotenen eiligen Vorgehen die Frage der besten Verwertungsart der Küchenabfälle nur im allgemeinen berührt, da hierbei nicht nur örtliche Verhältnisse und Gewohnheiten eine wesentliche Rolle spielen, sondern auch der für Errichtung geeigneter Anlagen erforderliche Aufwand an Zeit und Geld.

Für den Fachmann, gleichviel ob Landwirt oder Techniker, ist es freilich auf Grund der wissenschaftlichen Anlagen ohne weiteres klar, daß bei den Verhältnissen der Großstädte, auf welche letztere sich vornehmlich der Erlaß bezieht, ein gründlicher und dauernder Wandel der jetzigen Mißstände nur dadurch geschaffen werden kann, daß die aus den verschiedensten Stoffen gemischten feuchten, durch Schimmel und Fäulnis leicht verderblichen Küchenabfälle in geeigneten Anlagen rasch getrocknet und hierdurch gleichzeitig nicht nur desinfiziert

420 Frank: Über Verwertung der Küchenabfälle.

und konzentriert, sondern auch zu einem wirklich marktfähigen Kraftfuttermittel umgeformt werden.

Nach dem in dem angezogenen Ministerialerlasse unter Anlage 4 mitgeteilten Gutachten des Herrn Prof. Hansen, Königsberg, stellt sich sowohl auf Grund der Analysen, wie längerer Fütterungsversuche der Stärkewert des durch Trocknen von Küchenabfällen hergestellten sogenannten „Abfallmehls“ mit 67,8% bzw. 68,8% gegenüber dem von Futtergerste mit 67,9% durchaus gleich und übertrifft den von Weizenkleie, welche trotz hohen Eiweißgehalts von 9,8% nur einen Gesamtstärkewert von 42,8% hat, um mehr als 50%.

Diese Zahlen gewinnen erst ihre volle Bedeutung, wenn man in Betracht zieht, daß Deutschland im letzten Friedensjahre 1913 zur Erhaltung seines Viehstandes 30 Millionen Dz. Futtergerste und 14 Millionen Dz. Kleie neben 88 Millionen Dz. anderem Kraftfutter im Gesamtwert von mehr als 1 Milliarde Mark einführen mußte.

Außer dem Futterwert der getrockneten Abfälle hat dann auch der Direktor des Hygienischen Instituts der Tierärztlichen Hochschule in Berlin, Herr Geheimrat Dr. Frosch die vollkommene Sterilisation und Unschädlichkeit des durch den Trockenprozeß erzielten Materials festgestellt, wie auch beide Herren die vorteilhafte Verwendung solcher Futtermehle sowohl für Milchvieh als für Mastvieh ausdrücklich betonen.

Wenn trotz dieser sehr günstigen Versucheresultate, die, auch von der Praxis durch immer wachsende Nachfrage und durch Bewilligung eines bereits in normalen Friedenszeiten gern gegebenen Preises von M. 11.— per Dz., der jetzt auf nahe das Dreifache gestiegen ist, bestätigt wurden, die Anlagen für Massenherstellung dieses Futtermehls nur langsame Fortschritte machten, so lag der Grund hierfür in dem Mangel an Verständnis und gutem Willen, welchen die Hausbesitzer und besonders die Hausfrauen der Sache entgegenbrachten, wie auch in den gerade hierdurch erhöhten Kosten der Anfuhr und sachgemäßen Trennung der brauchbaren Abfälle von dem übrigen Hausmüll (Asche, Scherben, Papierreste usw.); nicht minder stellten sich aber bei der hierdurch bewirkten unregelmäßigen Fabrikation auch die Betriebskosten, wie der Aufwand des für die Trocknung nötigen Brennmaterials, übermäßig hoch.

Der so nötige Wandel zum Bessern ist aber gerade jetzt durch die schwierigen Zeitverhältnisse herbeigeführt. Zunächst wurde durch allgemein gültige Bestimmungen die sorgfältige Trennung der für Futterzwecke verwertbaren Küchenabfälle von dem übrigen Hausmüll usw. obligatorisch gemacht, wie auch diese Verordnung durch das Wirken gemeinnütziger Vereine dem Verständnis des einzelnen näher gebracht wurde.

Als noch wichtiger und bedeutsamer dürften sich aber die in der Technik der Abfallmehl- und Futtermehlherstellung eingeführten Verbesserungen erweisen, welche nicht nur eine vollkommene Ersparnis des für die Trocknung bisher nötigen Aufwandes an Brennmaterial, sondern auch einen weiteren sehr wesentlichen Vorteil durch gleichzeitige Gewinnung des in den Küchenabfällen in großen Mengen enthaltenen Fettes ermöglicht.

Diese beiden günstigen Resultate werden dadurch erzielt, daß für Beheizung und Trocknung, anstatt der jetzt dafür verwendeten besonderen Feuerungen, die bisher völlig unbenutzt durch den Schornstein entweichende Abhitze großer Betriebe, und zwar ganz besonders bei den Gasanstalten, ausgenutzt werden soll, wie auch die so gewonnene Hitze in gleicher Art dazu dient, das in den Küchenabfällen reichlich noch vorhandene Fett durch vorheriges Behandeln derselben mit heißem Wasser von den festen Bestandteilen abzuschmelzen und zu trennen. Geheimrat Professor Rubner beziffert die Menge des in den Städten täglich mit den Abfällen, Abwässern usw. verloren gehenden Fettes auf 20 g pro Kopf und Tag. Setzt man hiervon nur den vierten Teil, also 5 g pro Kopf, als aus den Küchenabfällen wieder gewinnbar ein, so repräsentiert dies schon einen sehr bedeutenden Wert, da diese Fette, welche für die Seifenfabrikation und die Herstellung von Schmierölen sehr verwendbar und gesucht sind, schon in normalen Zeiten mit 40—50 M. per 100 Kilo bezahlt werden, jetzt aber mehr als den dreifachen Marktwert haben. Ein weiterer sehr wesentlicher Nutzen dieser Vorbehandlung der Küchenabfälle mit heißem Wasser besteht aber darin, daß nicht nur die in denselben oft in großen Mengen enthaltenen, für manche Tiere schädlichen Beimengungen, wie Heringslaken, Pökelbrühen und Salze herausgelöst, sondern daß auch die Metallteile, wie Nadeln, Nägel usw., sowie kleinere Glas- und Ton-

scherben, deren Mitgenuß für die Tiere direkt gefährlich ist, bei dem Waschprozeß zu Boden sinken und so von den Futterstoffen getrennt werden. Die Konstruktion der für eine solche Vorreinigung dienenden Apparate ist zum Patent angemeldet.

Was die wirtschaftlich bedeutsamste Frage der für die Heiz- und Trockenoperationen nötigen großen Wärmemengen betrifft, so ergibt sich dafür eine sehr einfache, vielleicht aber gerade deshalb bisher übersehene Lösung in der Verwendung der bislang in Gasanstalten und anderen großen industriellen Betrieben durch den Schornstein fortgeführten enormen Wärmemengen, und zwar kommen hierbei die Gasanstalten in erster Reihe in Betracht, weil bei ihrem Betriebe die aus den Retortenöfen, bzw. Regeneratoren entweichenden Abgase, welche nicht nur ganz frei von Rauch und Asche sind, sondern auch bei nahezu vollkommener Verbrennung nur einen sehr geringen Sauerstoffgehalt haben, noch die hohe Temperatur von 550° — 650° zeigen und diesen großen Wärmewert bisher völlig ungenutzt ins Freie führen. Als zahlenmäßiger und greifbarer Beweis hierfür mag der Betrieb der städtischen Gasanstalten in Berlin erörtert werden. Die städtischen Werke haben im Jahre 1918 für eine Leuchtgasproduktion von 333 Millionen cbm einschließlich Wassergas rund 917000 Tonnen Steinkohle vergast, aus denen bei rund 70% Koksproduktion rund 640000 Tonnen Koks gewonnen wurden, von denen bei dortigem Koksverbrauch von rund 14% des Gewichts der vergasteten 917000 Tonnen Steinkohle rund 130000 Tonnen zur Unterfeuerung für die Gasretorten verwendet werden.

Nach vielfachen Feststellungen sind für die Gaserzeugung selbst nur 50% der aus obigen 130000 Tonnen Unterfeuerungskoks produzierten Wärme erforderlich, so daß mithin die aus der restlichen Hälfte von 65000 Tonnen erzeugte Wärme bisher ungenutzt entweicht. Da die Stadtgemeinde Berlin ausschließlich der Vororte jetzt eine Einwohnerzahl von 2071000 hat, so würden auch bei einer sehr reichlich angenommenen Produktion von 250 g roher Küchenabfälle pro Kopf und Tag schon die bei schwächstem Betriebe der Gasanstalten in den Sommermonaten bisher ungenutzt entweichenden Mengen von Wärme vollkommen genügen, um durch die Trocknung ein hochwertiges Futtermittel herzustellen, während die mit dem Herbst einsetzende stark gesteigerte Gaserzeugung auch noch die weitere Möglichkeit bietet, große Mengen von nach Berlin zugeführten Kartoffeln durch Trocknung in dauerhafte und für menschliche und tierische Ernährung bereits bestens erprobte und anerkannte Kartoffelflocken und Kartoffelschnitzel umzuwandeln. In gleicher Art könnte dann auch durch die Gasanstalten das Trocknen anderer für Nährzwecke dienender

gewerblicher Abfälle, von denen ich nur hier die in Berlin in großen Mengen als Rückstände der Brauereien produzierten Bierschrot und Malzkeime nenne, in einer für die Gaswerke noch besonders vorteilhaften Weise, also gegen Lohn geschahen.

Was so für die Stadtgemeinde Berlin gilt, trifft selbstverständlich auch für den etwa $3\frac{1}{2}$ Millionen Einwohner umschließenden Bezirk von Großberlin zu, in welchem neben der „englischen“ Gasanstalt noch eine Reihe anderer Gaswerke betrieben werden, und das Gleiche gilt dann auch für alle anderen Groß- und Mittelstädte des Deutschen Reiches, wie ja auch in dem schon eingangs erwähnten Rundschreiben der preussischen Minister an die Städte Preußens für die über 25000 Einwohner zählenden deutschen Städte eine Kopfszahl von 20,5 Millionen eingesetzt und daraus eine Produktion von $2\frac{1}{2}$ Millionen Dz. des aus den Küchenabfällen gewinnbaren Trockenfutters berechnet ist. Was dagegen die Gesamtzahl der deutschen Steinkohलगaswerke betrifft, so stellt sich dieselbe auf 1985 Einzelanlagen, in welchen im vorigen Jahre aus 10500000 Tonnen Steinkohlen 3170 Millionen cbm Gas erzeugt wurden, zu dessen Herstellung wiederum rund $1\frac{1}{2}$ Millionen Tonnen Koks verbrannt wurden, von deren Heizwert bzw. Wärmeeffekt die Hälfte entsprechend 750000 Tonnen = 7500000 Dz. Koks bisher ungenutzt bleiben. Wenn nun auch der wesentliche Teil der Gasanstaltsbetriebe auf die vorerwähnten größeren Städte entfällt, und wenn man ferner in Betracht zieht, daß in den kleineren Orten und ihrer ländlichen Umgebung ausreichende Gelegenheit zur Verfütterung, bzw. Verwertung der rohen Küchenabfälle vorhanden ist, so wird doch die schon erwähnte Benutzung der Abhitze der Gasretortenöfen für Trocknung von Kartoffeln, sowie auch von Rübenschnitzeln und Blättern und anderen landwirtschaftlichen Erzeugnissen wohl auch für viele kleinere Gasanstalten sich als gut lohnend erweisen. Was aber die jetzt und an erster Stelle in Betracht kommenden Gasanstalten der größeren Städte betrifft, so dürfte es durchaus angezeigt sein, daß auch die damit zu kombinierenden Anlagen für Trocknung der Küchenabfälle von der städtischen Verwaltung übernommen werden. Ganz abgesehen davon, daß die für Begründung eines derartigen Unternehmens durch Privatleute nötigen Vorbereitungen, die, mit den Verhandlungen und der Finanzierung beginnend, sowie für Aufsuchen und Erwerb geeigneten Grundstücke, Erlangung der Bankkonzession usw. eine sehr lange Zeit in Anspruch nehmen würden, über die wir bei jetzigem dringenden Notstand an Futtermitteln nicht verfügen könnten, sprechen auch zahlreiche und schwerwiegende Gründe für Übernahme der Sache in städtische Regie. Die für die Städte betriebenen Gaswerke disponieren in den meisten Fällen, und dies gilt

namentlich auch für Groß-Berlin, über für die Erbauung einer solchen Trockenanlage genügend freie Flächen; ebenso sind bei denselben stichhaltige Einsprüche bezüglich der für die Trockenanlagen erforderlichen Bauerlaubnis nicht zu erwarten, und schließlich ist die Lage der Gasanstalten in vielen Fällen nicht bloß für die Zufuhr des aus der Stadt kommenden Rohmaterials, sondern auch infolge der bestehenden Bahn- und Wasserverbindungen der Anstalten auch für die Verwertung, wie für Anfuhr und Abfuhr von Rohmaterialien und erzielten Fertigprodukten eine günstige.

Weiter kommt dann noch in Betracht, daß die städtischen, bzw. Gaswerksverwaltungen für einen solchen Betrieb über ein geschultes Personal verfügen, und daß ebenso die mit dem Versand und Verkauf der Produkte beauftragte Verwaltung leicht und ohne weiteres den vorhandenen Amtsstellen angeschlossen werden kann, wie sie auch andererseits den Käufern der erzeugten Futtermittel eine Garantie für gute und sorgfältig kontrollierte Qualität der Produkte gewährt. Als nicht minder wichtiges Moment kommt zugunsten einer städtischen Verwaltung dann aber noch hinzu, daß diese in der Lage ist, im Wege ortspolizeilicher Bestimmungen auch die strikte Durchführung der Verordnungen zu sichern, welche für richtige Trennung der Küchenabfälle von dem anderen Hausmüll zu erlassen sind, während, wie es die Erfahrung zeigt, der Privatunternehmer gegenüber der Indolenz und dem Unverstand des Publikums in dieser Beziehung vollkommen machtlos ist.

Wie aus den gemeinsam mit der Firma A. Borsig in Tegel aufgestellten Kostenanschlägen und Ertragsberechnungen hervorgeht, darf bei derartigen Anlagen ein lohnendes Ergebnis des darauf verwendeten Kapitals auch nach Wiedereintritt des Friedens für die Gasanstalt erwartet werden. Bei den finanziellen Schwierigkeiten, mit welchen die Gasindustrie gerade jetzt sowohl infolge der Erhöhung der Kohlenpreise, wie infolge der steigenden Konkurrenz der Elektrizitätswerke zu kämpfen hat, dürfte ein solches wirtschaftliches Resultat besonders willkommen zu heißen sein. Nicht minder bedeutsam erscheint es aber für die Großstadt, daß eine Ausdehnung der Kommunalverwaltungen auf dieses nicht bloß für die Ernährung der städtischen Bevölkerung, sondern auch für unsere gesamte Landwirtschaft so wichtige Gebiet der inländischen Futterbeschaffung nicht nur dazu beitragen wird, die drückende Abhängigkeit, in welcher sich Deutschland bis jetzt betreffs der Einfuhr von Futtermitteln vom Auslande befindet, zu mindern, sondern sie wird auch gleich wünschenswerte, nahe Berührungspunkte zwischen Stadt und Land und damit ein besseres Verständnis für deren gemeinsame Interessen schaffen.

Charlottenburg, den 31. März 1915.

**Beitrag zur Kenntnis der Flechten und ihrer
charakteristischen Bestandteile;**

von

O. Hesse.

(Dreizehnte Mitteilung.)

In Fortsetzung meiner wie oben bezeichneten Untersuchungen sei zuerst die folgende Mitteilung gemacht:

Erythrit.

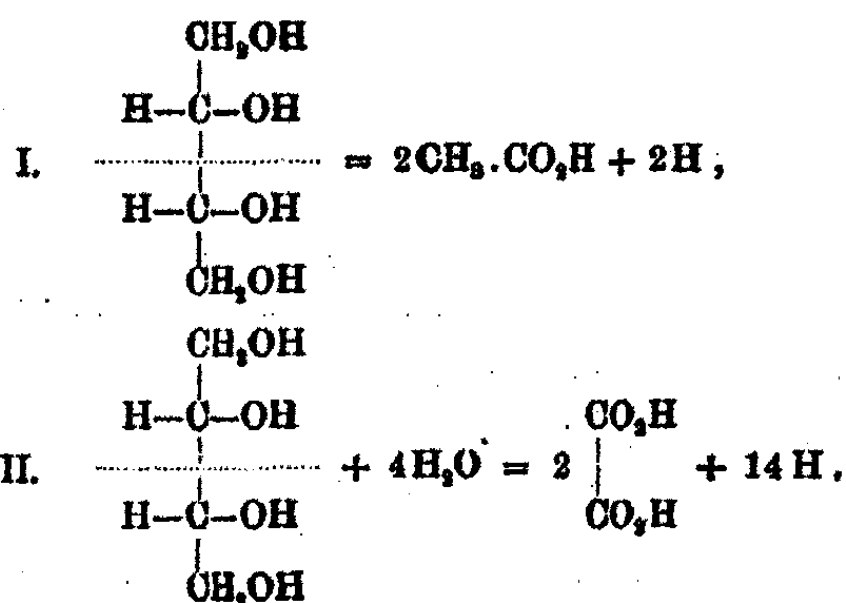
In diesem Journal [88, 94 (1911)] habe ich angeführt, daß in mehreren Rocellen dl-Erythrit vorkomme. Dieser Irrtum ist später in Abderhaldens Biochemisches Handlexikon Bd. II und VII mit übergegangen und dort Bd. VII, S. 797 berichtigt worden. Für dieses Journal möchte ich nachträglich auf diese Berichtigung hinweisen. Dieser Irrtum, der mir unterlaufen ist, erklärt sich daraus, daß der Schmelzpunkt des dl-Erythrits zu 102° angegeben ist und ich glaubte, daß hier ein Druckfehler stattfinde, wie früher bei dem Phycit, dessen Schmelzpunkt zu 112° , anstatt 120° angegeben wurde. Bei dem Studium der bezüglichen Literatur hat sich jedoch unbedingt die Verschiedenheit des sogenannten dl- oder racem. Erythrits von dem bisher aus den Flechten und einigen anderen Kryptogamen erhaltenen Erythrit ergeben.

In der Neuzeit ist der Name dieses Zuckers, der auch i-Erythrit bezeichnet wird, in Antierythrit oder Mesoerythrit abgeändert worden. Die erstere Bezeichnung stützt sich ohne Zweifel darauf, daß das Molekül des Erythrits aus zwei gleichen, aber entgegengesetzt gelagerten Stücken besteht. Allein dies kann doch nicht zu fraglicher Bezeichnung führen, da die Bezeichnung „anti“ einen Gegenkörper vom Erythrit voraussetzt, ein solcher aber nach der Theorie unmöglich ist. Dagegen hat die Bezeichnung Mesoerythrit volle Berechtigung; aber ich glaube, daß man im Hausgebrauch wie vor 20 Jahren auch

heute noch mit der Bezeichnung „Erythrit“ vollkommen auskommt, wenn man anstatt der Bezeichnungen d-, l- und dl-Erythrit von Substanzen, welche ähnlich wie der Erythrit konstituiert sind, die Bezeichnungen d-, bzw. l- und dl-Treit gebrauchen wollte, wie zum Teil schon jetzt geschieht. Damit dürfte die Verwirrung auf diesem Gebiete, welche durch die Bezeichnung letzterer Körper als Erythrite hervorgerufen wurde und jetzt noch da und dort besteht, fernerhin ausgeschlossen sein.

Wird der Erythrit in kalischer Lösung mit Jod behandelt, so bildet sich kein Jodoform; dasselbe verhält sich also dem Mannit gleich.

Im Beilstein ist zu lesen, daß Erythrit beim Schmelzen mit Kalihydrat Essigsäure und Oxalsäure bilde. In dem oben bezeichneten Handlexikon ist diese Reaktion überhaupt nicht aufgeführt. Wird der Erythrit mit Kalihydrat bei 220° verschmolzen, so bildet sich, wie ich 1861 mitteilte¹⁾, nur eine Säure, nämlich Essigsäure, und verläuft die Reaktion nach Schema I, wird aber auf 240° erhitzt, wie de Luynes²⁾ getan hat, so bildet sich dann auch Oxalsäure und zwar nach Schema II:



Die Spaltung des Erythrits erfolgt in beiden Fällen nach der punktierten Linie und wie ersichtlich in zwei gleichgroße Stücke. Beide Stücke sind optisch aktiv, allein, da entgegengesetzt gelagert, ist das Ganze, der Erythrit, optisch inaktiv. Erleidet aber ein Stück des Erythritmoleküls eine Änderung und bleibt es mit dem andern verbunden, so entstehen dann

¹⁾ Ann. Chem. 117, 328 (1861).

²⁾ Das. 128, 330 (1863).

Körper, die optisch aktiv sind, so zwar, daß die Ablenkung der Polarisationssebene, welche diese Körper bewirken, je der Summe der Ablenkungen entspricht, welche beide Stücke für sich bedingen. So entstehen bei der Oxydation aus dem Erythrit unter gewissen Bedingungen d-Erythrose, d-Erythronsäure und d-Erythrulose, unter anderen Bedingungen, wo der Angriff auf beiden Seiten des Moleküls erfolgt, die betreffenden dl-Verbindungen. Ist die Änderung der beiden Stücke eine gleiche, so bilden sich dann Körper, die natürlich optisch inaktiv sein müssen. Vorerst ist in dieser Beziehung aus Erythrit die Mesoweinsäure¹⁾ erhalten worden.

Was ferner das Vorkommen des Erythrits in den Flechten betrifft, so wurde derselbe zuerst verestert von Stenhouse aus *Rocella Montagnei* Bél. in dem Erythrin erhalten. Die *Rocella Montagnei* ist aber, wie mir Prof. Laurer auf das Bestimmteste erklärte, nichts anderes als eine üppige Form der *Rocella fuciformis*, während Darbshire diese Flechte für eine eigene Art erklärte und meinte, daß mehrere im Handel angetroffene Orseilleflechten irrtümlich als *Rocella fuciformis* angesprochen worden seien. Eine Probe der Angolflechte, welche ich vor mehreren Jahren erhielt und damals Darbshire vorlegte, erklärte dieser für *Rocc. Montagnei*.

Indes dürften diese im Handel befindlichen Flechten wohl vielfach *Rocc. fuciformis* sein oder aus dieser in der Hauptsache bestehen. So bestand eine Probe von Zansibarflechte, welche ich dem landwirtschaftlichen Institut Amani (Deutsch-Ostafrika) verdanke, im wesentlichen aus *Rocc. fuciformis*; sie enthielt, wie zu erwarten, reichliche Mengen Erythrin.

Zwei andere Erythrin haltige Flechten sind die *Rocella phycopsis* und *Rocc. peruensis*. Ferner wäre noch die als eine verkümmerte *Rocc. fuciformis* angesprochene Flechte hierher zu zählen, welche Menschutkin und Lamparter²⁾ untersuchten und welche das β -Erythrin enthielt.

Endlich habe ich das Erythrin noch in einer einheimischen Flechte gefunden, nämlich in der *Aspicilia calcarea*, auf welche ich weiter unten nochmals zurückkommen werde.

¹⁾ Ber. 14, 1202 (1881); 17, 1418 (1884).

²⁾ Ann. Chem. 184, 248 (1865).

Aber der Erythrit wurde von mir zuerst frei in erheblicher Menge in *Rocc. phycopsis* und *Rocc. peruensis*¹⁾ gefunden, sodann von Goris und Ronceray²⁾ in *Rocc. Montagnei* und konnte ich bei der Nachprüfung der *Rocc. Montagnei* die Beobachtung von Goris und Ronceray bestätigen. Auch aus der vorgenannten *Aspicilia* ließ sich Erythrit darstellen (vgl. unten).

Der Sitz des Erythrits und des Erythrins ist in den genannten Roccellen insbesondere in der Rinde, also in dem sogenannten Pilz der Flechte, während die Gonidien, die sogenannte Alge, und die Gonidienschicht diese Stoffe nicht enthalten. Nach Zopf³⁾ soll diese Alge eine *Trentepohlia* sein und kann man sich die Veresterung des Erythrits so denken, daß die Alge den Erythrit und der Pilz die Lecanorsäure liefert. Einer solchen Arbeitsteilung scheint sich aber die Natur nicht zu bedienen, sie bildet einfach den Erythrit in der Rinde und der Marksicht der Roccellen wie den Mannit in anderen Flechten, nur daß im vorliegenden Falle die Bildung von Lecanorsäure nebenhergeht, die sogleich verestert wird, während in anderen Roccellen, wie z. B. in der *Rocc. tinctoria*, diese Veresterung in Wegfall kommt, weil diese zwar Lecanorsäure, aber keinen Erythrit erzeugen.

Ein weiteres Rätsel für die Bildung des Erythrins bietet die genannte *Aspicilia* dar, die weder Pilz, noch Flechte, noch beides zusammen, also auch keine Flechte im Sinne der Schwendenerschen Theorie⁴⁾ ist.

Außer in den genannten Flechten ist der Erythrit noch in zwei Algen aufgefunden worden, nämlich von Lamy⁵⁾ in dem *Protococcus vulgaris* und von Bamberger und Landsiedl⁶⁾ in den *Chroolepus Jolithus* (*Trentepohlia Jolithus*), ferner von Zellner⁷⁾ in einem Pilz, in dem *Ustilago Mäidis* (Tulasne). Letzterer Pilz ist algenfrei.

¹⁾ Dies. Journ. [2] 73, 136, 138 (1906).

²⁾ Bull. Soc. Pharm. 13, 463 (1906).

³⁾ Die Flechtenstoffe S. 338, Jena 1907.

⁴⁾ Schwendener, Die Flechten als Parasiten der Algen, Flora 1872, S. 527—550.

⁵⁾ Compt. rend. 36, 655 (1858).

⁶⁾ Mon. Chem. 21, 571 (1901).

⁷⁾ Chem. Centr. 1910, II, S. 893.

Daraus folgt, daß die Bildung des Erythrits in verschiedenen Pflanzen zwar eigenartig, aber keinesfalls von Algen abhängig ist, ganz abgesehen davon, daß der als Alge angesprochene Teil der Flechte vielleicht gar keine Alge ist, sondern, wie Körber¹⁾ wohl ganz richtig hervorhebt, nur ein Organ der Flechte.²⁾

Aspicilia calcarea (L.) Kbr.

Die in den Felsengärten bei Besigheim (Württemberg) vorkommende und von mir als Varietät, *farinosa* der *Aspicilia calcarea* angesprochene Flechte ergab mir früher³⁾ neben großen Mengen Calciumoxalats als Bestandteile einen indifferenten Körper, das Aspicilin, und ein Chromogen, das Erythrin, das aber in dieser Flechte als Erythrin säure enthalten sein sollte, weil es sich der betreffenden ätherischen Lösung durch wäßrige Kaliumbicarbonatlösung entziehen ließ. Da ich letztere Beobachtung in neuester Zeit am Erythrin nicht von neuem machte, so habe ich diese Untersuchung wiederholt, wobei die Prüfung auf einen Gehalt der Flechte an Erythrit von besonderem Interesse war.

Zur Untersuchung kamen gegen 700 g Flechte, die, zu einem grübliehen Pulver zerkleinert, zunächst mit Äther, dann mit Aceton extrahiert wurde.

¹⁾ Zur Abwehr der Schwendener-Bornetschen Flechtentheorie, Breslau 1874.

²⁾ Lindau gibt in seiner „Einführung in die Flechtenkunde“ S. 1 an: Es gelang die Freizüchtung und ihre Identifizierung (der Gonidien) mit freistehenden Arten (Schwendener 1869, Bornet 1878), ferner die Synthese des Flechtenthallus aus den Algen und keimenden Flechtensporen (Reess 1871, Stahl 1877), sowie den Pilz für sich (Müller 1887, Tobler 1909) zu züchten, ohne daß, wie zu erwarten war, Algenzellen auftraten. Dem gegenüber möchte ich anführen, daß es viele Flechten gibt, die als vollkommen entwickelt von den Lichenologen aufgezählt werden, also doch wohl aus „Pilz und Alge“ bestehen, aber keine Spur von „Flechtensäuren“ enthalten, ja daß die eine oder andere, oder selbst alle der „Flechtensäuren“, welche eine Art enthält, nicht in der Flechte angetroffen werden, wenn diese unter anderen Bedingungen sich entwickelte. Ja man trifft sogar Flechten an, in welchen ein Teil ihres Thallus frei von „Flechtensäure“ ist, wie z. B. an der im Hochgebirge anzutreffenden *Evernia furfuracea* var. *olivatorina*, hin und wieder beobachtet werden kann.

³⁾ Dies. Journ. [2] 62, 468 (1900).

Der Äther färbte sich bei dieser Extraktion schön grün und schied in geringer Menge eine weiße, kristallisierte Substanz ab, die aus Erythrin bestand. Die hiervon getrennte Ätherlösung gab hierauf beim Waschen mit wässriger Kaliumbicarbonatlösung nur Spuren von Erythrin an diese ab, dagegen die ganze Menge des vorhandenen Chromogens an wässrige Sodalösung. Ohne Zweifel enthielt die früher angewandte Kaliumbicarbonatlösung einen Teil des Kaliums in Form von Kaliummonocarbonat, das dann die Extraktion des Erythrins aus der Ätherlösung bewirkte.

Die nach der Behandlung mit Sodalösung erhaltene Ätherlösung gab beim Verdunsten einen grünlichgelben Rückstand in geringer Menge, in welchem einige Krystalle von Aspicillin nachgewiesen werden konnten.

Die Extraktion der Flechte gab hierauf eine gelblichgrün gefärbte Lösung, welche nach Entfernung des Acetons einen schmutzig grünlichen Rückstand hinterließ, aus welchem Wasser Erythrit auszog, während eine kleine Menge grünlicher Flocken ungelöst blieb. Wurde die Acetonlösung sofort nach der Extraktion stark abgekühlt, so schieden sich im Laufe von etwa 12 Stunden aus derselben prächtige, farblose Krystalle von absolut reinem Erythrit ab, dessen Schmelzpunkt wieder bei 120° gefunden wurde und wovon

0,1795 g, im Exsiccator getrocknet, 0,8594 g CO_2 und 0,1823 g H_2O gaben.

Berechnet für $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$:		Gefunden:
C	39,80	39,26 %
H	8,25	8,24 „

Der Gehalt der Flechte an Erythrin betrug 0,11%, an Erythrit 0,23%.

Evernia prunastri L.

Über diese Flechte wurde in diesem Journal wiederholt berichtet¹⁾ und ergab sich, daß dieselbe durchgehends Atranorin und Evernsäure enthielt, sowie nur auf Fichten oder Eichen gewachsen, auch etwas d-Usninsäure. Seit meiner letzten bezüglichen Mitteilung wurde diese Flechte mehrmals untersucht und ergab dieselbe, auf Birken, Linden, Buchen

¹⁾ Dies. Journ. [2] 57, 246; 65, 550; 83, 24.

und Buntsandstein gewachsen, nur Atranorin und Evernsäure, dagegen auf Eichen außer diesen Stoffen etwas Usninsäure.

In der Untersuchung wurde die unzerkleinerte Flechte mit Äther extrahiert und diese mit einer wäßrigen Lösung von Kaliumbicarbonat gewaschen.

Letztere Lösung nimmt aus der Ätherlösung zunächst Evernsäure auf und später auch etwas Usninsäure, falls dieselbe vorhanden ist. Jedoch bleibt ein großer Teil der Usninsäure neben Atranorin im Äther gelöst. Nach Beseitigung des Äthers hinterbleibt ein Rückstand, aus welchem kaltes Chloroform rasch die eventuell vorhandene Usninsäure herauslöst. Wird andererseits die Abscheidung von Kaliumevernat, welche bei der Behandlung der Ätherlösung mit Kaliumbicarbonat resultiert, mit überschüssiger Salzsäure und Äther geschüttelt, der Äther sodann verdunstet und der Rückstand mit kaltem Chloroform kurze Zeit stehen gelassen, so nimmt letzterer die Usninsäure auf, die in Form von Kaliumusnat etwa dem Kaliumevernat beigemischt war, und läßt die Evernsäure ungelöst zurück. Der Nachweis über die An- oder Abwesenheit von Usninsäure in vorliegendem Falle ist also leicht zu erbringen.

Die nach der Behandlung mit Chloroform erhaltene Evernsäure wurde durch Umkrystallisieren aus heißem Aceton gereinigt und schmolz dann bei 169°, während früher 164°, dann 168°—169° gefunden wurde. Nach Zopf liegt der Schmelzpunkt dieser Säure bei 168°—169°.

Kaliumsalz. Das nach früherer Art gewonnene Kaliumsalz enthält 2 Mol. H₂O, es wird dagegen wasserfrei als weißes, krystallinisches Pulver beim Umkrystallisieren aus heißer, wäßriger, konzentrierter Lösung erhalten.

0,8255 g lufttrockene Substanz gaben bei 120° keinen Verlust und beim Verbrennen 0,075 g SO₄K₂.

Berechnet für C₁₇H₁₅O₇K:

K 10,56

Gefunden:

10,84 %

Das Natriumsalz, durch Behandlung der Ätherlösung der Evernsäure mit einer wäßrigen Lösung von Natriumbicarbonat erhalten und aus heißem Wasser umkrystallisiert, bildet weiße, seideglänzende Nadeln, welche sich leicht in heißem, wenig in eiskaltem Wasser lösen.

432 Hesse: Beitrag zur Kenntnis der Flechten etc.

0,4265 g lufttrockene Substanz gaben bei 100° 0,041 g H₂O und beim Verbrennen 0,0778 g SO₂Na₂.

Berechnet für C ₁₇ H ₁₆ O ₇ Na + 2H ₂ O:		Gefunden:
Na	5,89	5,86 %
2H ₂ O	9,28	9,60 „

Die wässrige Lösung des Natriumsalzes schäumt nicht beim Kochen, trübt sich aber sehr schwach und scheidet schließlich einige Flocken von Everssäure ab.

Baryumsalz. Die erwärmte wässrige Lösung des Natriumsalzes wird mit einer wässrigen Chlorbaryumlösung vermischt, wobei sofort ein käsiger, bald aber krystallinisch werdender Niederschlag entsteht. Wird zu dieser Mischung $\frac{1}{10}$ Volum Alkohol gegeben und die Masse bis zur völligen Auflösung erwärmt, so scheidet sich dann beim Erkalten das Baryumsalz in weißen, wetzsteinförmigen Krystallen ab, die wasserfrei sind. Das Salz ist unlöslich in kaltem Wasser oder kaltem Alkohol, löslich in heißem Alkohol, sehr leicht löslich in wässriger Baryumhydroxydlösung, ohne aus letzterer wieder auszukrystallisieren. Salzsäure scheidet aber aus der frisch bereiteten Auflösung in Barytwasser gleichwohl einen gelatinösen Niederschlag von Everssäure ab.

0,407 g lufttrockene Substanz gaben bei 100° keinen Verlust, beim Verbrennen 0,1165 g SO₂Ba.

Berechnet für (C ₁₇ H ₁₆ O ₇) ₂ Ba:		Gefunden:
Ba	17,17	17,02 %

Calciumsalz, in analoger Weise wie das Baryumsalz dargestellt, wird aus der heißen, verdünnt alkoholischen Lösung in zarten, farblosen Nadeln erhalten. Dasselbe ist in kaltem Wasser nahezu unlöslich, leicht löslich aber in Kalkmilch. Es enthält kein Krystallwasser.

0,2705 g, bei 100° getrocknet, gaben 0,0515 g SO₂Ca.

Berechnet für (C ₁₇ H ₁₆ O ₇) ₂ Ca:		Gefunden:
Ca	5,70	5,61 %

Das Kupfersalz, in ähnlicher Weise unter Zusatz von $\frac{1}{2}$ Volum Alkohol erhalten, ist ein grünlichweißer, aus mikroskopisch kleinen Nadeln bestehender Niederschlag, unlöslich in Wasser und verdünntem Alkohol. Ist wasserfrei.

0,3025 g, bei 100° getrocknet, gaben 0,0815 g CuO.

Berechnet für (C ₁₇ H ₁₆ O ₇) ₂ Cu:		Gefunden:
Cu	10,98	10,71 %

Bleisalz. Wird die Auflösung des Natriumsalzes mit einer heißen, wäßrigen Lösung von Bleiacetat vermischt, so geseht das Ganze alsbald zu einer kleisterartigen, aus feinen Nadelchen bestehenden Masse, die lufttrocken weiße Brocken darstellt. Enthält kein Krystallwasser.

0,5296 g, bei 100° getrocknet, gaben 0,2884 g SO_4Pb .

Berechnet für $(\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_7)_2\text{Pb}$:		Gefunden:
Pb	80,72	80,74 %

Das Silbersalz, durch Wechselersetzung des Natriumsalzes mit Silbersalpeter in heißer, wäßriger Lösung erhalten, ist ein weißer Niederschlag, der anfänglich leicht und flockig ist, bald aber dicht und krystallinisch wird. Besteht dann aus mikroskopisch kleinen Prismen, welche wasserfrei sind.

0,870 g, bei 100° getrocknet, gaben beim Verbrennen 0,0898 g.

Berechnet für $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_7\text{Ag}$:		Gefunden:
Ag	24,56	24,18 %

Evernsäuremethylester. Das Baryumsalz der Evernsäure wurde in methylalkoholischer Lösung bei ca. 50° mit Dimethylsulfat behandelt, dabei Baryumsulfat und Evernsäure, aber nicht der gesuchte Methylester erhalten.

Diacetylevernsäure. Evernsäure (1 Teil), frisch geschmolzenes Natriumacetat (1 Teil) und Essigsäureanhydrid (2 Teile) wurden zusammen 2 Stunden lang auf 90°—100° erhitzt, dann Wasser hinzugegeben, daß sich das überschüssige Acetanhydrid zersetzte, und endlich heißes Wasser zugemischt, solange noch Trübung der Lösung erfolgte. Dabei schied sich eine harzige Masse ab, welche allmählich erstarrte, auf welcher sich eine reichliche Krystallisation ablagerte. Letztere wurde getrennt und mit dem Filtrat die harte Masse in der Wärme behandelt, wodurch eine weitere Krystallisation, jedoch in geringerer Menge, erhalten wurde. Beide Krystallisationen wurden zusammen aus verdünntem, heißem Alkohol umgelöst, und so weiße Krystalle als auch ein krystallinisches Pulver erhalten, das bei 144° schmolz und in alkoholischer Lösung mit wenig Eisenchlorid eine sehr schwach bräunliche Färbung gab.

0,2055 g, bei 100° getrocknet, gaben 0,4555 g CO_2 und 0,0915 g H_2O .

Berechnet für $\text{C}_{17}\text{H}_{16}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})_2\text{O}_7$:		Gefunden:
C	60,58	60,44 %
H	4,84	4,98 „

Everninsäure.

Zur Darstellung derselben eignet sich sofort das einmal aus heißem Wasser umkrystallisierte Kaliumsalz, wie es bei der Extraktion der Flechte durch Äther (s. S. 481) erhalten wird, oder auch die daraus erhaltene Rohsäure. Genommen wurde: 10 g Evernsäure oder 12 g Kaliumevernat, 8 g Stangenkali und 250 ccm Wasser und wurde eine halbe Stunde lang bei Luftabschluß gekocht, dann die erkaltete Lösung mit Salzsäure ausgefällt, wobei heftiges Schäumen (durch CO_2 bedingt) stattfand und die erhaltene Everninsäure durch Umkrystallisieren aus heißem Aceton unter Zufügen von heißem Wasser gereinigt.

Der Schmelzpunkt der Everninsäure wurde früher zu 157° gefunden.¹⁾ Bei der aus der Verseifung der unten angeführten Acetyleverninsäure erhaltenen Säure wurden 158° als Schmelzpunkt beobachtet. E. Fischer und K. Hoesch²⁾ fanden dagegen bei der synthetisch dargestellten und einer von mir aus Evernsäure erhaltenen Everninsäure übereinstimmend 169° , allerdings bei raschem Erhitzen.

Ich habe gleichzeitig die synthetische, von E. Fischer erhaltene Everninsäure mit der aus Evernsäure von mir gewonnenen im Rothschen Apparat beobachtet und für beide den Schmelzpunkt von 163° — 164° erhalten. Schon bei 158° wurde ein Erweichen zerstreuter Kryställchen beobachtet, dann trat mehr und mehr ein Sintern der ganzen Masse ein, bis endlich bei 163° — 164° ein Schmelzen derselben unter Schäumen erfolgte. Die Temperaturerhöhung von etwa 145° an betrug pro Minute rund 5° , während E. Fischer und Hoesch in dieser Zeiteinheit eine solche von 30° erzielten, so daß die fragliche Differenz in den Schmelzpunkten der Everninsäure auf die Art der Bestimmung derselben zurückzuführen ist.

Acetyleverninsäure. Everninsäure (1 Teil) und Essigsäureanhydrid (4 Teile) wurden zusammen 2 Stunden lang auf 90° — 100° erhitzt, dann die Lösung nach Zusatz von etwas Wasser in einem flachen Gefäß bei 40° — 45° verdunstet und der Rückstand mit heißem Benzol behandelt, aus welchem beim Erkalten die Acetyleverninsäure in kurzen, farblosen, bei

¹⁾ Ann. Chem. 117, 300 (1861).

²⁾ Das. 391, 369 (1912).

111° schmelzenden Prismen sich abschied, deren alkoholische Lösung mit Eisenchlorid keine Färbung gab.

0,1487 g, erst im Exsiccator, dann bei 90° getrocknet, wobei kein Verlust stattfand, gaben 0,8000 g CO₂ und 0,0724 g H₂O.

Berechnet für C ₉ H ₉ (C ₂ H ₃ O) ₄ :		Gefunden:
O	58,91	58,66 %
H	5,87	5,44 „

Mononitroeverninsäure. 1 g Everninsäure wird unter Erwärmen in 10 ccm Eisessig gelöst und zu dieser auf 30° erkalteten Lösung tropfenweise Salpetersäure von 1,158 spez. Gew. zugefügt, bis daß das Volumen das Doppelte des Anfänglichen ist. Anfangs scheidet sich eine weiße, krystallinische Fällung aus, die sich aber rasch unter Gelbfärbung und schwacher Entwicklung von nitrosem Gas in die Nitrosäure verwandelt. Nach 2 Stunden wird das gleiche Volumen kaltes Wasser hinzugegeben, wodurch eine gelbe, flockige Fällung entsteht, die aber ein Gemisch von Nitroeverninsäure und unveränderter Everninsäure ist, das in der angegebenen Art noch einmal zu behandeln ist, eventuell noch ein zweites Mal.

Oder es werden zu 1 g in 10 ccm Eisessig unter Erwärmen gelöster Everninsäure und wieder auf 30° erkalteten Lösung 6 ccm Salpetersäure von 1,4 spez. Gew. und nach einer halben Stunde 4 ccm gleicher Salpetersäure eingetragen. Nach weiteren 2 Stunden wird mit kaltem Wasser ausgefällt. Um die letzten Reste an Everninsäure, welche etwa noch vorhanden sind, zu entfernen, wird die Nitrosäure in dem Verhältnis von 1 g : 10 ccm in heißem Eisessig gelöst und die auf etwa 40° erkaltete Lösung, mit dem gleichen Volumen Salpetersäure von 1,4 spez. Gew. vermischt, nun 2 Stunden lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Wird sodann etwas heißes Wasser hinzugefügt, so scheidet sich die Nitrosäure ab, welche dann durch Umkrystallisieren aus heißem Wasser rein erhalten wird.

Die Nitroeverninsäure bildet kleine, orangerote Nadeln, welche sich gut in heißem, wenig in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Äther lösen, kein Krystallwasser enthalten, von etwa 175° an sich rot färben, bei 195° schmelzen und in höherer Temperatur verpuffen.

436 Hesse: Beitrag zur Kenntnis der Flechten etc.

0,181 g, bei 100° getrocknet, gaben 0,8176 g CO₂ und 0,0861 g H₂O.

Berechnet für C ₆ H ₅ (NO ₂) ₂ O ₄ :		Gefunden:
C	47,84	47,84 %
H	3,99	4,09 „

Der Theorie nach sind zwei Nitroeverninsäuren 1,3 und 1,5 möglich, indes wurde nur die oben erwähnte Säure beobachtet, welche wohl als 1,3-Säure anzusprechen sein dürfte.

Dinitroeverninsäure. Vor mehr als 50 Jahren¹⁾ habe ich bei der Einwirkung von 10 Teilen konzentrierter Salpetersäure auf 1 Teil Everninsäure ein Nitroprodukt erhalten, von dem es unentschieden gelassen werden mußte, ob dasselbe Dinitroeverninsäure oder vielleicht Trinitroocroinmethyläther sei.

Wird Everninsäure in dem angegebenen Verhältnis mit konzentrierter Salpetersäure erwärmt, so erfolgt eine energische Reaktion, es löst sich die Everninsäure unter sofortiger starker Entwicklung von Kohlendioxyd und bildet sich Oxalsäure, während sich eine gelbe, harzige Masse abscheidet, die, wenn nicht sofort gekühlt wird, unter weiterer Entwicklung von CO₂ rasch verschwindet.

Wird, sobald diese Harzabscheidung beginnt, sogleich abgekühlt und kaltes Wasser hinzugefügt, so erfolgt unter milchiger Trübung die Abscheidung eines gelben Harzes. Dasselbe wird in wenig Alkohol gelöst, diese Lösung mit einer konzentrierten wäßrigen Lösung von Kaliumcarbonat tüchtig geschüttelt und sodann verdunstet, wobei sich hübsche, gelbe Krystalle abscheiden, die in einer dunkelbraun gefärbten Mutterlauge eingebettet sind, von welcher sie leicht getrennt werden können. Diese Krystalle werden schon nach einmaligem Umlösen aus wenig heißem Wasser rein erhalten und sind das Kaliumsalz der Dinitroeverninsäure, aus welchem diese selbst erhalten wird durch Vermischen der wäßrigen heißen Lösung derselben mit verdünnter Salzsäure.

Die Dinitroeverninsäure bildet prächtige, goldgelbe Nadeln vom Schmp. 87°; sie enthält noch 1 Mol. Krystallwasser, das weder im Exsiccator bei gewöhnlicher Temperatur, noch beim Erhitzen auf 110° entweicht. Erst in höherer Temperatur entwickelt sich das Krystallwasser, aber fast gleichzeitig verpufft die Säure.

¹⁾ Ann. Chem. 117, 300—303 (1861).

0,1276 g, im Exsiccator getr., gaben 0,1741 g CO₂ und 0,0885 g H₂O.

Berechnet für C ₆ H ₇ (NO ₂) ₂ O ₄ + H ₂ O:		Gefunden:
C	87,28	87,19 %
H	8,47	8,88 „

Das Kaliumsalz der Dinitroeverninsäure wird in schönen, gelben Nadeln erhalten, welche kein Krystallwasser enthalten. Es ist im hohen Grade explosiv.

0,1818 g, bei 90° getrocknet, gaben 0,0864 g SO₄K₂.

Berechnet für C ₆ H ₇ (NO ₂) ₂ O ₄ K:		Gefunden:
K	12,60	12,88 %

Evernia furfuracea (L.).

In diesem Journal (83, 46) habe ich über die von Zopf als eine besondere Art: *isidiophora* der *Evernia furfuracea* (L.) (*Parmelia furfuracea*, Fries) schon Mitteilung gemacht, wonach diese „Art“ als wesentlichen Bestandteil Evernursäure enthalte.

Nach Zopf¹⁾ unterscheidet sich diese auf Birken vorkommende Art von der typischen *Evernia furfuracea* insbesondere dadurch, daß deren Ätherauszug nicht rot wie bei letzterer Art sei, sondern grün gefärbt, und anstatt der sogenannten Furfuracinsäure (a. a. O. S. 44) Isidsäure enthalte. Als besondere Merkmale für die Isidsäure wurde angegeben, daß sie bei 169°—170° schmelze und in kaltem Äther, wie auch in Natriumbicarbonatlösung sehr schwer löslich sei. Es gelang mir nun, diese besonders schön entwickelte „Flechtenart“ auf Birken am Wege vom Berkheimer Hof zum Schloß Solitude zu sammeln, womit eine neue Untersuchung fraglicher Flechte ermöglicht wurde.

Diese Flechte wurde in der üblichen Art mit Äther extrahiert und dabei eine grün gefärbte Lösung erhalten, welche zweimal mit einer verdünnten wäßrigen Lösung von Kaliumbicarbonat behandelt wurde. Ein dritte Auszug gab auf Zusatz von überschüssiger Salzsäure nur eine kaum bemerkbare Trübung. Die gesamte Waschlösung wurde nach dem Ansäuern mit Salzsäure mit Äther ausgeschüttelt und dieser dann abdestilliert, wobei eine bräunlich gefärbte Lösung als Rückstand blieb, der aber beim Erkalten rasch krystallisierte. Die

¹⁾ Beiheft zum Botanischen Centralblatt 14, 105 (1903).

438 Hesse: Beitrag zur Kenntnis der Flechten etc.

Krystallisation wurde durch Umlösen aus heißem Eisessig und Zusatz von etwas heißem Wasser gereinigt, und ging dann auf Zusatz von etwas Alkohol und der zur Neutralisation nötigen Menge Kalilauge vollständig in ein krystallisiertes Kaliumsalz über, das sich als Kaliumevernurat erwies. Diese Fraktion der Bestandteile fraglicher Flechte bestand somit im wesentlichen aus Evernursäure.

Die anfängliche Ätherlösung wurde nach der Behandlung mit Kaliumbicarbonatlösung destilliert, wobei ein grünlichweißer Rückstand in nicht unbedeutender Menge hinterblieb, aus welchem erwärmtes Benzol grünen Farbstoff und Atranorin auszog und reine Säure als weißes Krystallpulver zurückblieb. Diese Säure wurde durch Umlösen aus heißem Eisessig und Zusatz von etwas heißem Wasser gereinigt und bildete dann weiße Nadeln, welche bei 196° ohne Schäumen schmolzen, mit Kaliumhydroxyd kein krystallisierendes Salz bildeten und im übrigen befriedigend den Angaben Zopfs entsprachen.

0,1265 g, bei 100° getrocknet, gaben 0,2995 g CO_2 und 0,064 g H_2O . Danach hat diese Säure die Zusammensetzung der Physodylsäure $\text{C}_{23}\text{H}_{16}\text{O}_8$.

	Berechnet:	Gefunden:
C	64,15	64,56 %
H	6,09	5,92 „

Die Vergleichung der Eigenschaften dieser Säure mit denen der Physodylsäure ergab auch vollkommene Übereinstimmung beider, so daß daher der Name Isidsäure zu streichen ist.

Ich bemerke noch, daß die Physodylsäure die Evernursäure meist in den von mir bis jetzt untersuchten Formen der *Evernia furfuracea* begleitete, und daß namentlich die aus der *Evernia furfuracea f. ceratea* aus dem Trnovaner Walde bei Görz erhaltene Säure vorwiegend aus Physodylsäure bestand, während die Form *olivertorina* weder Evernursäure noch Physodylsäure enthielt.

Parmelia caperata (L.).

Über dieser Flechte wurde schon von mir in diesem Journal ([2] 57, 428 und 70, 490) berichtet und enthielt dieselbe, auf verschiedenem Laubholz (mit Ausnahme von Eichen) und auf Stein gewachsen, d-Usninsäure, Caprar- und Caperatsäure,

außerdem aber, wenn auf Eichen gewachsen, noch Caperin und Caperidin. Vor einigen Jahren sammelte ich fragliche Flechte bei Wildbad, und zwar I. auf Linden in den dortigen Anlagen, II. auf einem großen Felsblock (Buntsandstein) auf dem Sommerberg und III. auf einer Mauer. Alle drei Proben enthielten d-Usninsäure, Caprarsäure und Caperatsäure; dagegen keine Spur Caperin und Caperidin, deren Nachweis mir in der hier auf Eichen gewachsenen Flechte ohne Schwierigkeit gelang.

Die Menge von Caprarsäure wurde bei Probe I zu 8,4% bei II zu 2,6% und bei III zu 6,0% gefunden. Der Gehalt an d-Usninsäure war bei I sehr gering, etwas mehr bei II und III, der an Caperatsäure bei II und III ca. 2%, bei I erheblich weniger.

Von mir wurde dargetan, daß die Caprarsäure außer in der vorbezeichneten Flechte noch in der *Parmelia physodes* vorkomme. Zopf¹⁾ erhielt gleichzeitig eine Substanz aus letzterer Flechte, die nach seinen Angaben als Caprarsäure anzusprechen war, wofür er jedoch nachträglich²⁾ den Namen Physodalsäure gebrauchte. Diese Säure wollte Zopf dann auch in *Menegazzia pertusa* gefunden haben, ließ aber diese Angabe wieder fallen, behielt aber gleichwohl diese Bezeichnung in seinem Werke³⁾ bei und unterscheidet da zwischen Caprarsäure und Physodalsäure. In Wirklichkeit läßt aber diese Säure bezüglich ihrer verschiedenen Herkunft (aus *Parm. caperata* und *Parm. physodes*) keinen Unterschied erkennen; es ist daher der Name Physodalsäure überflüssig und somit zu streichen. Übrigens habe ich die Caprarsäure 1908 in kleiner Menge auch in *Menegazzia pertusa* gefunden (worauf ich später zurückzukommen gedenke), während ein früherer Versuch⁴⁾ mit dieser Flechte ein negatives Resultat ergab.

Als charakteristisch für die aus *Parm. physodes* erhaltene Säure bezeichnet Zopf³⁾, daß beim Kochen der mit etwas Salzsäure versetzten alkoholischen Lösung ein blauer Farbstoff (ähnlich wie aus Protocetrarsäure, Fumarprotocetrarsäure und

¹⁾ Ann. Chem. 295, 288 (1897).

²⁾ Das. 300, 851 (1898).

³⁾ Zopf, Flechtenstoffe S. 188.

⁴⁾ Dies. Journ. [2] 76, 25 (1907).

Cetrarsäure) entstehe. Diese Reaktion zeigt natürlich auch die aus *Parm. caperata* dargestellte Säure. Es gelang mir indes nicht, diesen Farbstoff in zur weiteren Untersuchung geeigneten Form zu bringen, aber gleichwohl festzustellen, daß der unter den gleichen Bedingungen aus Protocetrarsäure erhaltliche blaue Farbstoff nicht damit identisch sein kann.

Solorina crocea (L.) Ach.

Diese alpine laubartige Flechte wurde in neuerer Zeit bezüglich ihres Baues von A. Hue einer gründlichen Untersuchung unterworfen, während sich Zopf¹⁾ mit der chemischen Untersuchung derselben befaßte, welcher zunächst daraus den gelbfärbenden Bestandteil der Flechte, die Solorinsäure, abschied, dann noch Mannit und ein Orcinderivat, das Solorinin. Die erstere Untersuchung Zopfs erstreckte sich auf Material aus dem westlichen Tirol (Malfontal, Rendeltal, Albonseen bei St. Christoph), die andere auf Material, das in der Gotthardgruppe auf der Taneda in einer Höhe von 2600 m gesammelt wurde.

Das von mir untersuchte Material wurde von Herrn John-Stuttgart im Engadin gesammelt, und zwar 1911 am Silsersee und im Fextal in einer Höhe von 1900 m und 1912 in einer solchen von 2100 m in einer Menge von ca. 500 g. Die Flechte war auf der Oberseite grünlichgrau an Farbe und hatte zahlreiche große Apothecien, welche bräunlichviolett gefärbt waren, während die Unterseite schön orangerot bis zinnberrot gefärbt war. Die Flechte wächst nicht direkt auf Stein, sondern auf Boden, der auf dem Stein aufgelagert ist; sie hat die Eigentümlichkeit, daß sie den gelbroten Farbstoff, die Solorinsäure, gerade auf der vom Licht abgekehrten Seite produziert.

Zopf stellte für die Solorinsäure und deren Acetat, die sich derselbe in Volhards Laboratorium analysieren ließ, anfänglich die Formeln $C_{16}H_{14}O_6$ bzw. $C_{16}H_{12}(C_2H_3O)_2O_6$, dann²⁾ noch bzw. $C_{18}H_{17}O_6$ und $C_{18}H_{17}(C_2H_3O)_3O_6$ auf.

Die Flechte wurde von mir in der üblichen Weise erst mit Äther, dann mit Aceton extrahiert. Bei der Ätherextraktion

¹⁾ Ann. Chem. 284, 111 (1899); 364, 306 (1909).

²⁾ Zopf, Die Flechtenstoffe S. 814.

wurde direkt eine hübsche Krystallisation von Solorinsäure erhalten, sodann aus der Mutterlauge ein Gemenge von gelben und farblosen Nadeln, welche durch Äther (vgl. S. 446) getrennt wurden.

Bei der Extraktion durch Aceton und Konzentration dieser Lösung wurde schließlich ein halbkrySTALLINISCHER Rückstand in reichlicher Menge erhalten, aus welchem Wasser unter Rücklassung von Spuren Solorinsäure und größeren Mengen nicht näher untersuchten amorphen Substanzen eine ansehnliche Menge Mannit auszog. Derselbe betrug gegen 1% der Flechte. Die direkt erhaltene Solorinsäure wurde durch Umkrystallisieren aus heißem Chloroform gereinigt, aus welchem sie sich als schön rotes, krystallinisches Pulver abschied. Nur sehr kleine Mengen von dieser Substanz blieben gelöst.

Die so erhaltene Solorinsäure bildet mikroskopisch kleine, langgestreckte Blättchen, welche meist senkrecht zur Längsrichtung abgestumpft sind, im übrigen noch eine weitere, unter einem Winkel von 135° aufgesetzte Fläche zeigen. Aus einem Gemisch von 2 Teilen Benzol und 1 Teil Alkohol, kochend heiß gelöst, krystallisiert diese Substanz beim Erkalten in denselben Formen, ebenso wie aus heißem Eisessig. Alle diese Lösungen sind gelbroth gefärbt. In kaltem Alkohol oder Äther löst sich die Solorinsäure sehr schwer, etwas leichter in kaltem Chloroform oder Benzol, gut in letzteren Solvenzien beim Erwärmen. Kali- oder Natronlauge löst mit violetter, konzentrierte Schwefelsäure mit roter Farbe. Wird letztere Lösung (1:10) 12 Stunden lang auf 90° — 100° erhitzt und dann die erkaltete Lösung auf Eis gegossen, so scheidet sich eine schwarze, flockige Masse ab, aus welcher Chloroform unveränderte Solorinsäure in erheblicher Menge auszieht, wird dagegen diese Lösung eine halbe Stunde lang auf 160° erhitzt, so ist dann die Solorinsäure vollständig zersetzt, und wird nun aus der schwarzen Masse durch Chloroform oder Eisessig zwar eine gelb gefärbte Lösung erhalten, welche beim Verdunsten nur einen amorphen, gelben Rückstand in sehr geringer Menge hinterläßt.

Die Solorinsäure krystallisiert wasserfrei und schmilzt bei 202° . Zopf fand den Schmelzpunkt dieser Substanz zu 199° — 201° .

0,1114 g, im Exsiccator getr., gaben 0,2679 g CO_2 und 0,0522 g H_2O .

442 Hesse: Beitrag zur Kenntnis der Flechten etc.

0,377 g gaben nach dem Verfahren von Zeisel 0,1215 g AgJ.

0,2285 g gaben nach dem Verfahren von Zeisel 0,1015 g AgJ.

Aus diesen Resultaten und den unten angeführten Werten des Solorols leite ich für die Solorinsäure die Formel $C_{24}H_{22}O_6 = C_{18}H_{16}(OCH_3)_4$ ab:

	Berechnet für		Gefunden:	
	$C_{24}H_{22}O_6$		Hesse:	Zopf:
C	65,72		65,58	65,61 65,97%
H	5,06		5,28	5,18 5,21 "
OCH ₃	7,08		5,80 5,89	— — "

Für die von Zopf dargestellte Acetylsolorinsäure nehme ich aus den unten angeführten Gründen die Formel $C_{24}H_{18}(O_2H_3O)_4O_6$ an, zu welcher die von Zopf mitgeteilten Werte gut stimmen.

	Berechnet:	Gefunden:
C	68,84	68,65%
H	4,98	5,10 "

Monobenzoylsolorinsäure, durch 4 stündiges Erhitzen von 1 Teil Solorinsäure mit 4 Teilen Benzoesäureanhydrid auf 90°–100° erhalten, bildet nach wiederholtem Umkrystallisieren aus heißem Eisessig unter Zusatz von wenig Wasser gelbbraune Nadeln, welche bei 153° schmelzen, sich leicht in Chloroform lösen, schwer dagegen in heißem Alkohol, Aceton oder Äther, aus welchem letzterem die Substanz beim Erkalten wieder in Nadeln sich abscheidet. Ihre alkoholische Lösung wird von wenig Eisenchlorid dunkelbraunrot gefärbt. In Sodalösung und in verdünnter Natronlauge löst sich diese Substanz nicht bei gewöhnlicher Temperatur, allmählich jedoch beim Erwärmen in Sodalösung, leicht dann in Natronlauge. Enthält kein Krystallwasser.

0,1174 g, bei 100° getr., gaben 0,2985 g CO₂ und 0,0515 g H₂O.

	Berechnet für $C_{24}H_{18}(C_7H_5O)_4O_6$:	Gefunden:
C	68,85	67,95%
H	4,81	4,90 "

Solorinol.

Solorinsäure wurde in heißer, essigsaurer Lösung mit kleinen Mengen Zinkstaub nach und nach behandelt, wobei die Farbe der Lösung sofort von Gelbrot in Hellgelb überging. Die klar filtrierte Lösung wurde sodann mit heißem Wasser vermischt, worauf sich beim Erkalten ein gelbes, krystallinisches Pulver abschied. Durch Umlösen aus heißer, ver-

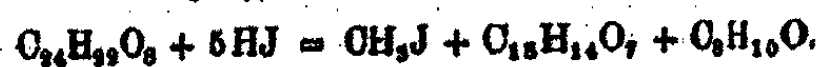
dünnter Essigsäure wurde diese Substanz gereinigt und bildete ein bräunlichgelbes, bei 162° schmelzendes Pulver, das aus mikroskopisch kleinen Krystallaggregaten bestand. Löst sich leicht in Eisessig, ist wasserfrei.

0,0686 g, im Exsiccator getr., gaben 0,1574 g CO₂ und 0,0828 g H₂O.

Berechnet für C ₂₄ H ₂₄ O ₇ :		Gefunden:
C	67,89	67,28 %
H	5,82	5,66 „

Solorol.

Wird die Solorinsäure nach dem Verfahren von Zeisel mit Jodwasserstoffsäure behandelt, so bildet sich Methyljodid, ferner unter Abscheidung von Jod Solorol, sowie wahrscheinlich der Alkohol C₉H₁₀O:



Das Solorol wird hierbei als krystallinisches Pulver erhalten. Die hiervon getrennte Säure wurde mit Äther ausgeschüttelt, dieser mit einer wäßrigen Lösung von Natriumbisulfit von Jod befreit und freiwillig verdunsten gelassen, welcher einen geringen öligen Rückstand gab, von dem nur ermittelt werden konnte, daß sich derselbe mit Eisenchlorid nicht färbt. Von der näheren Ermittlung dieses Spaltlings mußte wegen Mangel an Material abgesehen werden. Die Menge des bei dieser Reaktion erhaltenen Solorols betrug 70,4 und 67,4%, während sich nach der obigen Gleichung 69,8% berechnen.

Das aus heißem Eisessig Umkrystallisierte ist, wie oben angegeben, nach C₁₈H₁₄O₇ zusammengesetzt.

0,1588 g, im Exsiccator getr., gaben 0,8408 g CO₂ und 0,0665 g H₂O.

Berechnet für C ₁₈ H ₁₄ O ₇ :		Gefunden:
C	58,40	58,68 %
H	4,61	4,70 „

Das Solorol bildet gelbbraune, mikroskopisch kleine Blättchen vom Schmp. 216°, löst sich kaum in Benzin, Benzol oder Chloroform, gut in heißem Eisessig, sehr leicht in heißem Alkohol. Letztere Lösung färbt sich auf Zusatz von wenig Eisenchlorid fast schwarz, bei starker Verdünnung violett erscheinend, ins Bräunliche spielend.

Acetylsolorol. Solorol wurde mit dem gleichen Gewicht entwässerten frischgeschmolzenen Natriumacetat und der vierfachen Menge Essigsäureanhydrid 8 Stunden lang auf 90° bis 100° erhitzt. Die Masse färbte sich hierbei dunkel und gab auf Zusatz von heißem Wasser eine halbkristallinische Abscheidung, welche in wenig heißem Eisessig gelöst wurde. Beim Erkalten trübte sich die Lösung milchig und schied in geringer Menge eine dunkelgefärbte harzige Substanz ab, worauf Klärung der Lösung erfolgte und die Krystallisation des Acetats begann. Die sofort von der harzigen Substanz getrennte Lösung gab eine reichliche Krystallisation, welche durch Umlösen aus wenig heißem Eisessig unter Zusatz von etwas heißem Wasser gereinigt wurde. Es wurde so dieses Acetat, das wohl als Heptaacetylsolorol anzusprechen ist, in kleinen gelbbraunen, bei 215° schmelzenden Nadeln erhalten.

Da ich glaubte, daß dieses Acetat in naher Beziehung zur Rhodocladonsäure stehen möchte, wurde es sofort in Eisessiglösung mit Chromsäure oxydiert, wobei jedoch nicht die erwartete Hexaacetyl rhodocladonsäure erhalten wurde, sondern das Hexaacetylsoloron. Dasselbe bildet hübsche gelbbraune Nadeln, welche bei 197° schmelzen, sich leicht in heißem Alkohol oder Eisessig lösen und krystallwasserfrei sind.

0,0417 g, im Exsiccator getr., gaben 0,0874 g CO₂ und 0,0148 g H₂O.

Berechnet für C ₁₆ H ₆ (C ₂ H ₃ O) ₆ O ₃ :		Gefunden:
C	56,62	57,16 %
H	4,22	3,88 „

Dieses Acetat wurde durch 10 Minuten langes Kochen mit verdünnter Kalilauge am Rückflußkühler verseift. Salzsäure fällte dann das Soloron als roten Niederschlag, der in wenig heißem Eisessig aufgenommen wurde. Heißes Wasser hinzugebracht, schied das Soloron indes nicht ab, erst beim Verdunsten der Lösung wurde dasselbe in schönen scharlachroten Nadeln erhalten, welche bei 280° schmelzen. Das Soloron löst sich sehr leicht in verdünnter Essigsäure und in Alkohol, es enthält kein Krystallwasser.

I. 0,0931 g, bei 100° getr., gaben 0,1717 g CO₂ und 0,0280 g H₂O.

II. 0,0339 g, nochmals aus Essigsäure umkrystallisiert, bei 100° getrocknet, gaben 0,0704 g CO₂ und 0,0121 g H₂O.

Berechnet für		Gefunden:	
C ₁₅ H ₁₁ O ₈ :		I.	II.
C	56,88	56,77	56,68 %
H	8,77	8,77	8,99 "

Das Soloron enthält daher 2 At. Wasserstoff mehr als die Rhodocladonsäure, besitzt aber die gleiche prächtig rote Farbe wie diese.

Hydrosolorinol.

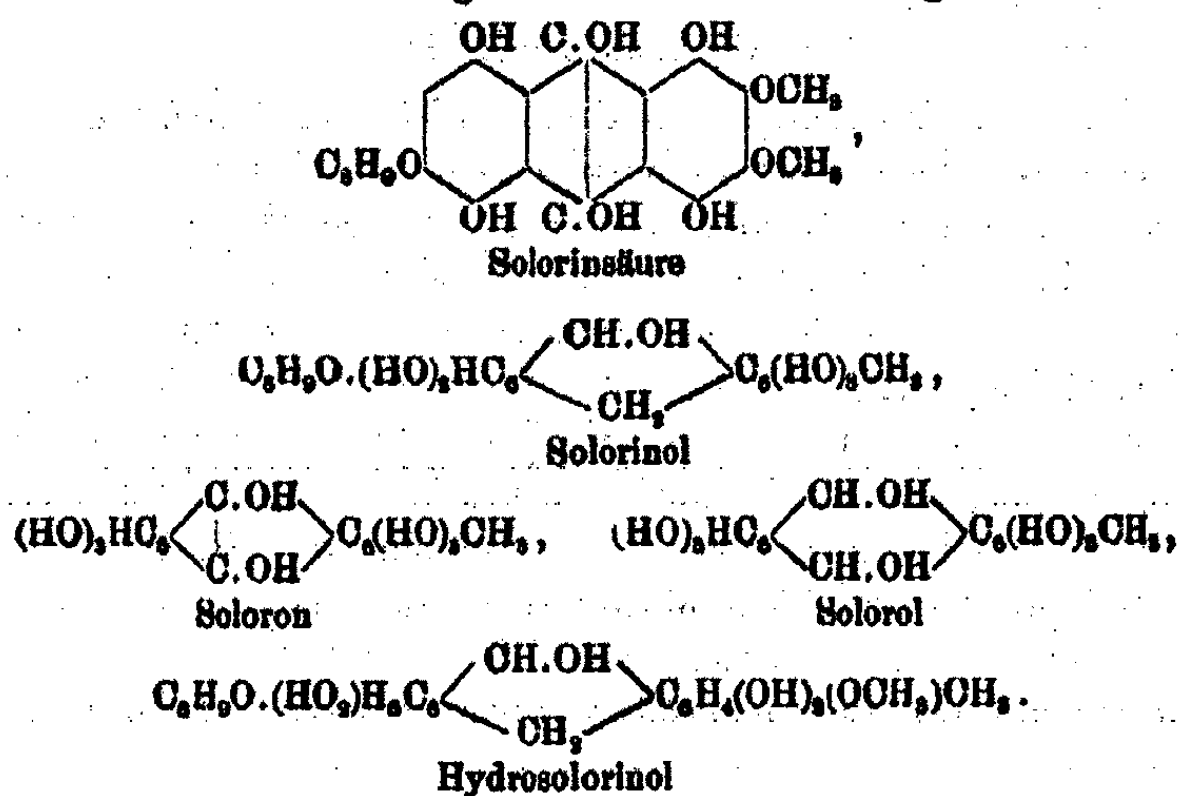
Bei der Extraktion der ganzen Flechte mit Äther gehen kleine Mengen von Hydrosolorinol in diesen über und bleiben, wenn dieser durch Destillation auf eine geringe Menge reduziert wird, in der Hauptsache in der Mutterlauge gelöst, aus welcher sich das oben bezeichnete Gemisch von gelben und weißen Kryställchen abgeschieden hat. Insbesondere ist diese Substanz in den Apothecien der Flechte enthalten. Diese werden zweckmäßig aus dem Thallus ausgebrochen, zerkleinert und für sich mit Äther ausgezogen. Die Lösung, wie die mit Äther verdünnte vorbezeichnete Mutterlauge, wird erst mit mäßig verdünnter wässriger Lösung von Kaliumbicarbonat, dann mit wässriger Sodalösung gewaschen, wobei in letztere Lösung das Hydrosolorinol übergeht, dieselbe prächtig blauviolett färbend. Die Sodalösung wird sodann mit Salzsäure übersättigt und mit Äther das sich hierbei abscheidende Hydrosolorinol ausgeschüttelt, welcher es bei seinem Verdunsten als schwarzvioletten, amorphen Rückstand zurückläßt. Dieser Rückstand wird mit wasserfreiem Äther behandelt, wobei eine geringe Menge eines schwarzen Pulvers ungelöst bleibt, die Lösung über Schwefelsäure verdunstet und der bleibende Rückstand ausgetrocknet, wobei das Hydrosolorinol als ein bräunlichviolettes Pulver erhalten wird, das sich leicht in Äther, Alkohol, Aceton und Chloroform löst, ebenso in Kali- oder Natronlauge, etwas schwieriger in wässriger Sodalösung. Alle diese Lösungen sind violett gefärbt. Unter dem Mikroskop erweist sich das Hydrosolorinol deutlich krystallinisch, jedoch in abgerundeten Formen, welche im durchgehenden Lichte blauviolett, im reflektierten schwarz erscheinen. Besitzt anscheinend keinen Schmelzpunkt.

0,1605 g, bei 100° getrocknet, gaben 0,3895 g CO₂ und 0,109 g H₂O.

Berechnet für C ₂₄ H ₃₃ O ₇ :		Gefunden:	
C	66,82	66,18 %	
H	7,43	7,58 "	

Das Hydrosolorinol betrachte ich als ein Reduktionsprodukt der Solorinsäure bzw. des Solorinols auf Grund des analytischen Resultats; weitere Ermittlungen darüber waren wegen Mangel an dieser Substanz leider nicht ausführbar.

Die nahen Beziehungen der vorangeführten Substanzen dürften sich aus den folgenden Formelbildern ergeben:



Dabei wird angenommen, daß die mittelständigen Hydroxylgruppen unter den bisherigen Bedingungen nicht imstande waren, ihren Wasserstoff gegen Acyle auszutauschen; auch würde das Hydrosolorinol zwei vollständig reduzierte Benzolkerne enthalten, was durch weitere Versuche noch zu ermitteln wäre.

Solorsäure.

Das S. 441 erwähnte Krystallgemisch besteht im wesentlichen aus Solorsäure, der gelbe Kryställchen von Solorinsäure beigemischt sind. Beim Verdunsten der Mutterlauge wird noch eine weiße Krystallisation von Solorsäure erhalten, die in einer dunklen Mutterlauge eingebettet ist, welche letztere aber zwischen Fließpapier und Betupfen mit Äther fast ganz entfernt werden kann. Beide Partien wurden zusammen am Rückflußkühler mit Äther behandelt; dabei blieb ein Teil der Solorinsäure ungelöst, ein anderer ging aber in Lösung, welcher sich beim Erkalten in der Hauptsache wieder abschied. Die hiervon getrennte Ätherlösung wurde durch Destillation vom Äther ge-

trennt und ein fast weißer krystallinischer Rückstand erhalten, der mit wenig kaltem Chloroform behandelt, an dieses noch kleine Mengen Solorinsäure abgab. Um die letzten Reste derselben zu beseitigen, wurde die Masse mit wäßriger Sodalösung erwärmt, welche dabei in Lösung gingen; jedoch trübte sich die Lösung beim Erkalten etwas, die ohne weiteres mit Äther geschüttelt wurde, worauf in der Sodalösung nur Solorsäure enthalten war; diese wurde auf Zusatz von Salzsäure in weißen Flocken abgeschieden und dann in Äther aufgenommen. Der Äther hinterließ nun bei seiner Destillation einen weißen krystallinischen Rückstand von Solorsäure, welche durch Umlösen aus heißem Eisessig und Zusatz von heißem Wasser zu dieser Lösung gereinigt wurde.

Die Solorsäure wird so in farblosen zarten Nadeln erhalten, welche wasserfrei sind, bei 205° schmelzen und sich leicht in Alkohol lösen. Diese Lösung reagiert schwach sauer und gibt mit Chlorkalklösung blutrote Färbung, welche aber auf weiteren Zusatz von Chlorkalklösung wieder verblaßt, mit wenig Eisenchlorid rotviolette Färbung. In Äther löst sich die Säure ziemlich leicht, wenig in kaltem Benzol, etwas mehr in heißem Benzol, kaum in Chloroform, wenig in wäßriger Sodalösung, bei gewöhnlicher Temperatur, indem sie in ihr Natriumsalz übergeht, ist darin gut löslich beim Erwärmen. Wäßrige Kaliumbicarbonatlösung löst nicht, dagegen leicht verdünnte Kali- oder Natronlauge; Salzsäure erzeugt in letzteren Lösungen gelatinöse Abscheidung der Säure.

0,0458 g, bei 100° getrocknet, gaben 0,1041 g CO₂ und 0,0229 g H₂O. Daraus leite ich für die Solorsäure die Formel C₁₈H₁₄O₇ ab.

	Berechnet:	Gefunden:
C	62,40	62,67 %
H	5,24	5,65 „

Wurde die Solorsäure in methylalkoholischer Lösung 6 Stunden lang am Rückflußkühler gekocht, so veresterte sie sich vollständig zu Betaorcinoicarbonsäuremethylester¹⁾, welcher beim Verdunsten der Lösung als krystallinischer Rückstand zurückblieb. Derselbe wurde aus wenig heißem Alkohol umkrystallisiert, in starkglänzenden, farblosen Nadeln erhalten,

¹⁾ Dies. Journ. [2] 57, 287. (1898).

448 Hesse: Beitrag zur Kenntnis der Flechten etc.

welche bei gewöhnlicher Temperatur im Exsiccator verwitterten, dann bei 100° keinen weiteren Verlust zeigten und bei 143° schmolzen. Seine alkoholische Lösung färbte sich mit wenig Ohlorkalklösung blutrot, mit wenig Eisenchlorid bräunlich-violett.

Der aus Alkohol krystallisierte Ester enthielt Krystallalkohol; es gaben 0,0749 g im Exsiccator 0,0076 g Verlust = 10,14%, entsprechend der Formel $(C_{10}H_{18}O_4)_2 + C_2H_6O$, welche 10,50% verlangt.

0,0678 g, im Exsiccator bzw. bei 100° getrocknet, gaben 0,1508 g CO_2 und 0,0389 g H_2O .

Berechnet für $C_{10}H_{18}O_4$:		Gefunden:
C	61,19	61,10%
H	6,12	6,12 „

Die Bildung dieses Esters aus der Solorsäure erfolgt nach der Gleichung



Die Solorsäure ist homolog zur Gyrophorsäure (vgl. unter *Pertusaria ocellata variolosa*), sie deriviert vom Dimethylbenzol, das wir schon bei der Solorinsäure angetroffen haben und das wahrscheinlich auch im Hydrosolorinol enthalten sein dürfte.

Was nun das Solorinin von Zopf¹⁾ betrifft, so unterscheidet sich dasselbe in mehreren Punkten von der Solorsäure, insbesondere dadurch, daß seine alkoholische Lösung mit wenig Eisenchlorid keinerlei Färbung zeigt und daß sie neutral reagiert. Gleichwohl glaube ich, daß Zopf in seinem Solorinin die vorbezeichnete Säure mit erhielt, nur gestattete ihm die Menge desselben, die nach seinen Angaben höchstens 0,015 g betrug, keine genügende Untersuchung desselben.

Cladonia macilenta (Ehrh.) Hoffm.

Diese Flechte wurde in der Nähe von Wildbad in einer Menge von 150 g zusammengebracht, deren Apothecien von den Podetien getrennt und je für sich untersucht wurden.

Die unzerkleinerten Podetien wurden erst mit Äther, dann mit Aceton in der üblichen Weise extrahiert, wobei die letztere Extraktion jedoch nichts Bemerkenswertes ergab. Dagegen ergab die Ätherlösung einen Gehalt von Coccelsäure, Thamnol-

¹⁾ Ann. Chem. 364, 807 (1909).

säure und einer nicht näher bestimmten Säure, welche derselben durch eine wäßrige Lösung von Kaliumbicarbonat entzogen werden konnten. Dabei schied sich sehr bald das entstandene Kaliumcoccellat in Krystallen ab. Die von der Säure befreite Ätherlösung hinterließ bei der Destillation einen grünlichen Rückstand, aus welchem Benzin den grünen Farbstoff aufnahm und einen weißen Rückstand zurückließ, auf dessen Untersuchung wegen zu geringer Menge verzichtet werden mußte. Anscheinend bestand dieser weiße Rückstand zum größeren Teil aus Wachssubstanz.

Das von der Mutterlauge getrennte Coccellat wurde mit Salzsäure und Äther behandelt, der Äther sodann durch Destillation entfernt und die zurückgebliebene Coccellsäure durch Umlösen aus heißem Aceton gereinigt.

Die gelbbraune Mutterlauge des Coccellats wurde mit Salzsäure übersättigt und mit wenig Äther ausgeschüttelt, wobei der größte Teil der vorhandenen Thamnolsäure als ein krystallinisches Pulver zur Abscheidung kam. Aus der Ätherlösung schied sich beim langsamen Verdunsten noch etwas Thamnolsäure ab und schließlich blieb ein gelber amorpher Rückstand einer Säure zurück, die anscheinend unkrystallisierbar ist und von deren Untersuchung schon wegen ihrer geringen Menge, in welcher sie erhalten wurde, abgesehen wurde.

Die, wie angegeben, erhaltene Thamnolsäure wurde durch Umkrystallisieren aus heißem Aceton ebenfalls gereinigt. Bezüglich der Eigenschaften der Coccellsäure und Thamnolsäure bemerke ich noch, daß ich zu meinen früheren Angaben über dieselben nichts beizufügen habe. Der Gehalt der Flechte an Coccellsäure betrug 0,4%, der an Thamnolsäure 0,1%.

Was dann die Darstellung der Rhodocladonsäure betrifft, so wurden die zerkleinerten Apothecien im Soxhletapparat mit Chloroform extrahiert, die Chloroformlösung bis auf ein kleines Volumen abdestilliert und die sich dabei abscheidende Rhodocladonsäure nach dem Erkalten von der grünlichen Mutterlauge getrennt, sowie mit kaltem Chloroform nachgewaschen. Die Rhodocladonsäure wurde so als ein scharlachrotes, krystallinisches Pulver erhalten, das genügend rein war, um sofort zur Reduktion verwendet werden zu können.

Zu diesem Zweck wurde dieses Pulver in heißem Eisessig

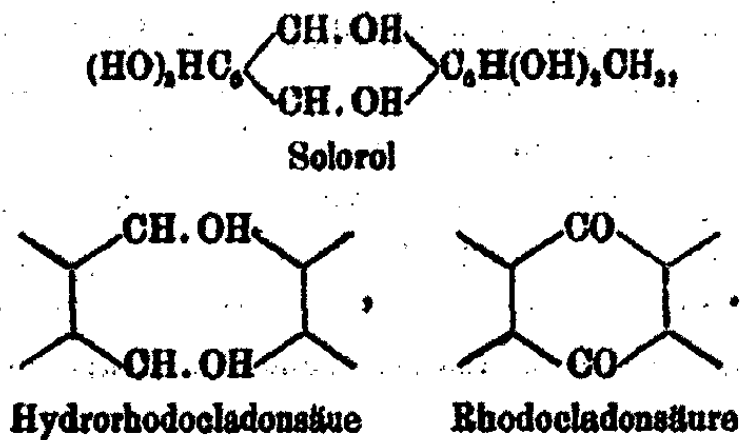
gelöst und in die heiße Lösung in kleinen Mengen Zinkstaub eingetragen. Schon der erste Zusatz von Zinkstaub verursachte einen Umschlag der Farbe der Lösung von Rot in Violett. Nach 10 Minuten langer Behandlung mit überschüssigem Zinkstaub wurde die Lösung klar filtriert und mit heißem Wasser ausgefällt, wobei ein schwarzer flockiger Niederschlag entstand. Dieser Niederschlag wurde zweimal in heißem Eisessig gelöst und mit heißem Wasser ausgefällt, das zweite Mal jedoch mit wenig heißem Wasser.

Diese Substanz bildet nun lufttrocken ein schwarzes, ins Bläuliche spielende krystallinisches Pulver, das unlöslich in Chloroform ist, wenig löslich in kaltem, besser in heißem Alkohol, leicht löslich in Eisessig oder Aceton. Die alkoholische Lösung, welche für sich schon violett gefärbt ist, färbt sich auf Zusatz von wenig Eisenchlorid intensiv violett, die Acetonlösung, welche intensiv violett gefärbt ist, auf Zusatz von Eisenchlorid fast schwarz. Konzentrierte Schwefelsäure löst die Substanz mit violetter Farbe, ebenso verdünnte Kalilauge. Diese Substanz besitzt keinen Schmelzpunkt; in hoher Temperatur zersetzt sie sich unter Ausstoßung brauner Dämpfe.

0,0908 g, bei 120° getr., gaben 0,1975 g CO₂ und 0,0488 g H₂O. Diese Substanz ist somit einfach hydrierte Rhodocladonsäure, also Hydro-rhodocladonsäure C₁₀H₁₄O₈.

	Berechnet:	Gefunden:
C	55,72	55,82 %
H	4,88	4,47 „

Die Beziehungen der Rhodocladonsäure zum Solorol dürften in den nachstehenden Schematas zum Ausdruck kommen:



Cladonia tenuis, Floerke.

Diese Flechte, welche ich Hrn. Sandstede verdanke, stammt aus dem Acholter Moor bei Ahlhorn (Oldenburg). Ihre Menge betrug 1700 g, zur Extraktion dienten nacheinander Äther und Aceton. — Die Ätherlösung schied allmählich geringe Mengen einer krystallisierten Substanz aus, welche Fumarprotocetrarsäure war. Die hiervon getrennte Ätherlösung wurde mit einer wäßrigen Kalibicarbonatlösung gewaschen, letztere mit Salzsäure übersättigt und die Ausscheidung an Äther übergeführt, welcher dann bei seiner Krystallisation einen Rückstand gab, der aus Fumarprotocetrarsäure mit kleinen Mengen von Usninsäure bestand, welche letztere durch wenig Chloroform von der anderen Säure getrennt wurde.

Die mit Kaliumbicarbonat behandelte Ätherlösung ergab bei der Destillation einen grünlichen Rückstand, welcher von gelben Krystallen durchsetzt war. Dieser Rückstand wurde mit wenig Äther vermischt, wobei die Krystalle ungelöst blieben, welche von der dunkelgefärbten Mutterlauge durch Absaugen getrennt wurden. Diese Krystalle bestanden ebenfalls aus Usninsäure.

Die Gesamtmenge der Usninsäure wurde durch Umkrystallisieren aus heißem Alkohol gereinigt. Die Krystalle schmolzen nun bei 196° und gaben bei $c = 2$, $t = 16^\circ$ in Chloroform $[\alpha]_D^{16} = +494,1^\circ$. Die Extraktion der Flechte mit Aceton ergab nur eine erhebliche Menge Fumarprotocetrarsäure.

Als Bestandteile dieser Flechte wurden somit d-Usninsäure und Fumarprotocetrarsäure ermittelt. In dieser Beziehung kann daher diese Flechte der einheimischen *Cladonia silvatica* an die Seite gestellt werden, während die *Clad. silvatica* vom Coralljoch außer Silvatsäure zwar d-Usninsäure enthält, dagegen keine Fumarprotocetrarsäure.

Cladonia fimbriata (L.) Fr.

var. *chordalis* Ach. und var. *radiata* (Schreber).

Die *Cladonia fimbriata* ist eine überaus formenreiche Flechtenart, deren Formen nicht nur im Bau differieren, sondern auch, soweit dieselben bis jetzt untersucht worden sind,

hinsichtlich ihrer chemischen Bestandteile. Ob nun diese Differenz dadurch veranlaßt wird, daß die einzelnen Formen ganz bestimmte Stoffe produzieren können, oder daß verschiedene Formen als zugehörig zu *Cladonia fimbriata* betrachtet werden, wird die Zukunft zu entscheiden haben.

In dieser Beziehung erinnere ich nur daran, daß ich eine Cladonie aus dem Handel erhielt, die habituell vollkommen mit der *Cladonia fimbriata tubaeformis* übereinstimmte, dabei l-Usninsäure und Thamnolsäure enthielt, dagegen keine Fumarprotocetrarsäure, welche Zopf¹⁾ als charakteristisch für die *Cladonia fimbriata* bezeichnete. Weiter fand ich in den Apothecien einer Beimengung, die ich als *Cl. fimbriatata* var. *fibula* Hoffm. bestimmte und die der ersteren Flechte als Form zugehörte, Rhodocladonsäure, während die Podetien l-Usninsäure und Thamnolsäure enthielten, wie die *f. tubaeformis*. Sandstede²⁾ meint zwar, in dieser *fibula* liege ein Gemenge von *Cladonia macilenta* und *Cl. bacillaris* vor, dem widerspricht aber die Tatsache, daß die von mir untersuchte Flechte keine Oocellensäure enthielt, welche nach den bisherigen Untersuchungen den obengenannten rotfrüchtigen Cladonien eigen ist.

Eine andere Varietät der *Cl. fimbriata*, die ich früher untersuchte, ist die bei Todtmoos gesammelte var. *chordalis* Ach., welche als einzigen krystallisierbaren Bestandteil Protocetrarsäure enthielt.

Nach Wainio ist nun aber dieser Name der Flechte gleichbedeutend mit var. *cornuto-radiata*, Coem. und hat Zopf in der mit *Cladonia fimbriata* var. *cornuto-radiata* bezeichneten Flechte anstatt Protocetrarsäure Fumarprotocetrarsäure gefunden. Für diese auffällige Differenz gibt nun Zopf¹⁾ eine Erklärung ab, die jedoch absolut unzutreffend ist, da ich die Flechtensäure, welche nach dem Zusatz von überschüssiger Salzsäure zu der Kaliumbicarbonatlösung zwar ausfiel, nicht abfiltrierte, sondern durch Schütteln der ganzen Masse mit Äther an diesen überführte, der sie dann bei der Destillation als Rückstand zurückließ. Dieser Rückstand wurde durch Um-

¹⁾ Zopf, Flechtenstoffe, 407.

²⁾ Abhandl. Naturw. Vereins Bremen 21, 373 (1912).

lösen aus Aceton gereinigt, und lieferte so reine Protocetrarsäure. Würde anfänglich in Kaliumbicarbonatlösung Fumarprotocetrarsäure übergegangen sein, so würde nun aus Äther eine Krystallisation erhalten worden sein, die im wesentlichen aus Fumarprotocetrarsäure bestanden hätte, was ja nicht der Fall war.

Wenn gleichwohl Zopf bei der gleichen Flechte Fumarprotocetrarsäure erhielt, so kann dies dadurch bedingt gewesen sein, daß er diese Säure bei seiner Art der Untersuchung, Auskochen der feinzerkleinerten Flechte mit dem mehrfachen Volumen Aceton erst erzeugte, oder daß die Flechte von einem anderen als dem von mir bezeichneten Orte stammte. In letzterer Beziehung möchte ich nur anführen, daß Zopf¹⁾ in der *Cladonia fimbriata* (L.) var. *simplex* (Weis) vom D. E.-Kanal Atranorin fand, in der aus der Eifel keine Spur von dieser Substanz. Freilich sucht Zopf diese Differenz damit zu erklären, daß diese Flechte in zwei Formen vorgelegen hätte.

Der *Cladonia fimbriata* (L.) var. *cornuto-radiata* wird von jetzigen Lichenologen die *Cladonia fimbriata* (L.) var. *radiata* (Schreber) als Unterform zugezählt. Diese Varietät fand ich vor wenigen Jahren prächtig entwickelt auf dem Sommerberg bei Wildbad, wo es mir auch gelang, ein paar Gramm davon zusammenzubringen.

Die Extraktion der Flechte erfolgte mit Äther im Soxhletapparat und hinterließ dann der Äther bei der Destillation einen grüngelben, firnisartigen Rückstand, der zunächst mit 8 ccm Chloroform 1 Stunde lang in Berührung gelassen und nach der Beseitigung der grün gefärbten Lösung noch mit einigen Tropfen Chloroform abgespült wurde. Die gesamte Chloroformlösung gab beim Verdunsten einen amorphen grünen Rückstand, der keine Neigung zu Krystallbildung zeigte.

Der mit Chloroform behandelte Rückstand, nun fast weiß, wurde mit Aceton erwärmt, worin er sich rasch löste und die Lösung in einem engen Glasgefäß langsam verdunsten gelassen. Dabei bildeten sich Krystalle, welche in einer anscheinend amorphen, gelblichen Partie eingebettet waren. Proben von diesem Rückstand im Probierglas erhitzt, bildeten zunächst schwarze Schmelzen und stießen dann schwach gelb gefärbte

¹⁾ Ann. Chem. 352, 29 (1907).

Dämpfe aus, welche sich in der Nähe der erhitzten Stelle zu Öltröpfchen kondensierten, die nach kurzer Zeit strahlig krystallisierten. Zugleich bildeten sich von dieser Krystallisation ausgehend dichte lange Nadeln an den entfernteren Stellen des Probierglases. Diese Krystallisation löste sich sehr leicht in kaltem Alkohol und gab dann diese Lösung mit wenig Eisenchlorid eine tintenartige, ins Bläuliche spielende Färbung.

Die gleiche Färbung zeigte die Lösung mit wenig Eisenchlorid, welche durch Behandlung des Rückstandes mit verdünntem Alkohol erhalten wurde. Diese Lösung rötete blaues Lackmuspapier. Ungelöst blieben im verdünnten Alkohol die erwähnten Krystalle, welche sich aber beim Erwärmen mit starkem Alkohol gut lösten. Diese Lösung gab mit wenig Eisenchlorid eine ins Rötliche spielende Färbung, keine Färbung mit Ohlorkalklösung. Auch Natronlauge färbte zunächst nicht, später wurde aber die Lösung braun.

Ich muß es unentschieden lassen, ob in letzteren Krystallen Protocetrarsäure vorlag, dagegen ergaben diese Versuche das sichere Resultat, daß diese Flechte keine Fumarprotocetrarsäure enthielt. Weitere Versuche sind nötig, um darzutun, ob in dieser Flechte Protocetrarsäure enthalten ist, oder vielleicht eine andere Säure.

Dabei möchte ich anführen, daß Zopf¹⁾ in der *Cladonia nemoxynea* (Ach.) Ny.L., welche auch früher *Cl. fimbriata* (L.) var. *nemoxynea* Ach. genannt wurde und Wainio *Cl. fimbriata* (L.) var. *cornuta-radiata* f. *nemoxynea* bezeichnete, keine Fumarprotocetrarsäure fand, sondern eine neue Säure, die Nemoxynsäure. Diese Flechte ist mit der von mir untersuchten sehr nahe verwandt; es ist recht gut möglich, daß die Säure der von mir untersuchten Flechte die kaum dem Namen nach bekannte Nemoxynsäure war.

Cladonia crispata (Ach.) var. *gracilescens* (Rabenhorst).

Diese Flechte, welche ich in einer Menge von 257 g Herrn Sandstede verdanke, stammt aus dem Acholter Moor (Oldenburg) und enthält nach Zopf²⁾ Squamatsäure.

¹⁾ Chem. Centr. 1908, II, 2188.

²⁾ Ann. Chem. 352, 89 (1907).

Die Flechte wurde zunächst mit Äther extrahiert, wobei eine Abscheidung von krystallisierten Substanzen in geringer Menge stattfand, aus welcher Kaliumbicarbonatlösung eine Säure auszog und ein weißes, krystallinisches Pulver zurückließ. Dasselbe löste sich sehr schwer in Äther, besser dagegen in kochendem Alkohol, aus welchem sich beim Erkalten eine undeutlich krystallisierte Masse abschied, die anscheinend ein Wachs war. Von einer näheren Untersuchung dieser Substanz mußte wegen der kleinen Menge derselben abgesehen werden.

Wurde die Kaliumbicarbonatlösung mit Salzsäure übersättigt, ausgeäthert und der Äther abdestilliert, so hinterblieb die betreffende Säure, von welcher noch mehr beim Ausschütteln der Extraktlösung mit Kaliumbicarbonatlösung und Abscheidung der Säure daraus durch Salzsäure und Äther erhalten wurde.

Die durch Umlösen aus heißem Aceton gereinigte Säure schmolz bei 215° und erwies sich in jeder Weise übereinstimmend mit Squamatsäure.

Die Ätherlösung gab nach Entfernung der Squamatsäure bei der Destillation einen erheblichen Rückstand, der mit etwas kaltem Benzin behandelt wurde, wodurch grün färbende Substanz herausgelöst wurde. Das Ungelöste wurde neuerdings in Äther gelöst und diese Lösung wiederholt mit einer wäßrigen Sodalösung behandelt, bis eine Probe der letzteren auf Zusatz von überschüssiger Salzsäure nur eine schwache Trübung gab, während die erste Ausschüttelung auf Zusatz von Salzsäure eine starke flockige Fällung gab. Die so aus der Sodalösung erhaltene Fällung bildete nach dem Trocknen an der Luft ein gelbliches Pulver, das sich leicht in heißem Alkohol löste und in dieser Lösung mit wenig Eisenchlorid keine Färbung gab. Aus der erkaltenden Lösung schied sich diese Substanz in hyalinen Massen ab, die nach dem Trocknen an der Luft unansehnlich wurden, von deren weiterer Untersuchung indes abgesehen wurde.

Die von dieser Substanz befreite Ätherlösung gab bei der Destillation einen fast weißen Rückstand in erheblicher Menge, welcher durch Umlösen aus heißem Aceton gereinigt wurde.

Diese Substanz, von mir Cladonin genannt, wird so als

456 Hesse: Beitrag zur Kenntnis der Flechten etc.

ein weißes Pulver erhalten, das sich unter dem Mikroskop als sphärische Aggregate erweist. Es löst sich wenig in kochendem Benzol, in Chloroform oder Äther, kaum in kaltem Benzol oder in kochendem Ligroin, ziemlich gut dagegen in heißem Alkohol oder Aceton, aus welchen Lösungen es sich beim Erkalten zum Teil und in kugeligen Formen abscheidet. Seine alkoholische Lösung reagiert neutral und gibt mit wenig Eisenchlorid keine Färbung. Kalilauge, verdünnt sowohl wie konzentriert und Sodaaugung, wie auch Potaschelösung nehmen diese Substanz selbst beim Kochen nicht auf. Konzentrierte Schwefelsäure färbt die Substanz intensiv rotbraun, welche sich dann mit gelber Farbe löst; beim Erwärmen wird diese Lösung dunkelrotbraun. Cladonin enthält kein Krystallwasser und schmilzt bei 228°. Vom Cornicularin (vgl. unter *Cornicularia aculeata* var. *stuppea*) unterscheidet es sich, abgesehen vom etwas niedrigen Schmelzpunkt, insbesondere durch den etwas höheren O- und H-Gehalt, so daß seine empirische Formel sich um $-C_2H_4-$ höher als $C_{30}H_{48}O_5$ ergibt.

Zur Analyse diente erstens die aus seiner acetonischen Lösung anfänglich abgeschiedene Substanz, dann zweitens die aus der Mutterlauge erhaltene Substanz, welche nochmals aus wenig heißem Aceton umkrystallisiert wurde.

I. 0,1887 g. bei 100° getr., gaben 0,375 g CO₂ und 0,1275 g H₂O.
 II. 0,1870 g. bei 100° getr., gaben 0,373 g CO₂ und 0,128 g H₂O.

	Berechnet für	Gefunden:	
	C ₃₀ H ₄₈ O ₅ :	I.	II.
O	78,71	73,78	74,24 %
H	9,90	10,28	10,04 „

Die Flechte wurde nach der Extraktion mit Äther noch mit Aceton extrahiert, dabei jedoch nichts Bemerkenswertes erhalten; sie enthält also als charakteristische Bestandteile Squamatsäure und Cladonin.

Cladonia condensata (Flörke) Zopf.

Diese Flechte wurde früher als eine Varietät der *Cladonia silvatica*, später als eine Varietät der *Cl. alpestris* angesprochen. Mit letzterer Flechte stimmt sie nach Zopf¹⁾ insofern über-

¹⁾ Ann. Chem. 352, 85 (1907).

ein, daß sie keine Fumarprotocetrarsäure und d-Usninsäure produziert, und erklärt nun Zopf diese Flechte für eine besondere Art, weil die *Cl. alpestris* (L.) eine alpine, bzw. nordische Flechte sei, die in Frage stehende aber eine Flechte der Tiefebene, die besonders Moore bewohne. Zopf fand in dem acetonischen Auszug dieser Flechte nach Abscheidung von Usninsäure beim langsamen Eindunsten desselben einen in kleinen Rosetten krystallisierten, farblosen Körper in sehr geringer Menge.

Diese Flechte, welche ich Herrn Sandstede in einer Menge von 750 g verdanke, wurde nacheinander mit Äther und Aceton extrahiert, jedoch ergab letzteres nichts Bemerkenswertes.

Bei der Extraktion der Flechte durch Äther wurde zunächst die Abscheidung einer geringen Menge von Usninsäure bemerkt. Um diese Säure möglichst sofort zu gewinnen, wurde die Ätherlösung durch Destillation auf etwa 60 ccm konzentriert, nach etwa 6 Stunden die abgeschiedene Krystallmasse, die mit A bezeichnet werden mag, von der Mutterlauge getrennt und mit etwas kaltem Äther nachgewaschen. Die nunmehrige Ätherlösung wurde nach dem Verdünnen mit dem gleichen Volumen Äther mit einer verdünnten wäßrigen Lösung von Kaliumbicarbonat zweimal gewaschen, wobei die erste Waschung dunkelbraun, die zweite nur schwach braun gefärbt war, diese kalische Lösung mit Salzsäure übersättigt und mit Äther ausgeschüttelt. Der Äther gab bei seiner Verdunstung einen dunkelbraunen Rückstand, der anscheinend amorph nach Zusatz von etwas Aceton deutlich krystallinisch wurde und dann nach dem Absaugen der dunkel gefärbten Lösung eine schwach gelblich gefärbte Masse darstellte, welche unter dem Mikroskop sich als körnig krystallinische Aggregate erwies. Diese Masse wurde in heißem Aceton gelöst, aus welchem sich beim Erkalten eine Substanz in Flocken abschied, nach deren Beseitigung beim Verdunsten der Lösung die Abscheidung einer weißen Krystallisation einsetzte, die sich bei starker Vergrößerung als aus kurzen, vierseitigen, farblosen Nadeln und kugeligen Aggregaten von anscheinend derselben Krystallform erwies. Diese Substanz zeigt in alkoholischer Lösung saure Reaktion und gibt darin mit wenig Eisenchlorid intensiv dunkel-

rote, ins Bläuliche spielende Färbung, dagegen keine Färbung mit Chlorkalklösung. In Kaliumbicarbonatlösung löst sich diese Substanz leicht und farblos und wird daraus durch Salzsäure in weißen Flocken gefällt, die sich leicht in Äther lösen. Beim Verdunsten der Ätherlösung scheiden sich dann farblose Nadelchen ab.

Diese Substanz ist somit eine Säure; auf deren weitere Ermittlung wegen Mangel an Material verzichtet werden mußte.

Wurde die Ätherlösung, aus welcher diese Säure durch Kaliumbicarbonatlösung abgeschieden war, noch mit wäßriger Sodalösung gewaschen, so wurde dadurch anscheinend noch etwas von fraglicher Säure herausgelöst und gab nun die Ätherlösung bei ihrer Destillation einem nur wenig gefärbten krystallinischen Rückstand in erheblicher Menge, der nach der Behandlung mit wenig Chloroform bei gewöhnlicher Temperatur fast weiß wurde. Dieser Rückstand wurde sodann mit Sodalösung erwärmt und schließlich aus heißem Aceton unter Zusatz von etwas heißem Wasser umkrystallisiert. Diese Substanz bildet mikroskopisch kleine kugelige Aggregate, enthält kein Krystallwasser, schmilzt bei 229° – 280° und zeigt in ihren sonstigen Eigenschaften und in ihrer Zusammensetzung vollkommene Übereinstimmung mit Cornicularin (vgl. S. 463).

0,1500 g, bei 100° getr., gaben 0,4015 g CO_2 und 0,184 g H_2O .

0,1203 g, bei 100° getr., gaben 0,3222 g CO_2 und 0,1045 g H_2O .

Berechnet für $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_5$:

C	72,98
H	9,68

Gefunden:

73,00	73,04 %
9,99	9,69 „

Was nun die oben bezeichnete Abscheidung A betrifft, so bestand dieselbe im wesentlichen aus Usninsäure, welche durch Erwärmen mit etwas Aceton von ihrer Beimengung, von etwas Cornicularin, getrennt wurde. Die gesamte Menge von Usninsäure wurde sodann aus heißem Benzol und schließlich aus heißem Eisessig umkrystallisiert, welche dann bei $c = 2$, $t = 220$, $t = 15^{\circ}$ in Chloroform $\alpha_D = -21,75^{\circ}$ und somit $[\alpha]^{15}_D = -494,8^{\circ}$ gab. Salkowski¹⁾ fand für diese Usninsäure in chloroformischer Lösung $[\alpha]^{22}_D = -489,5^{\circ}$.

¹⁾ Ann. Chem. 377, 125 (1910).

Der Gehalt der fraglichen Flechte an l-Usninsäure betrug 0,5%.

Pycnothelia papillaria (Dufour) var. *molariformis* (Hoffm.)
= *Cladonia papillaria* (Ehrh.) var. *molariformis* (Hoffm.).

Diese Flechte, welche ich Herrn Sandstede in einer Menge von 580 g verdanke, stammt aus dem Acholter Moor (Oldenburg). Nach Zopf enthält diese Flechte Atranorin, welches die Gelbfärbung der Flechte durch Kalihydrat bedingt und eine andere wahrscheinlich neue Substanz, welche keine Färbung mit diesem Reagenz gibt.¹⁾

Bei der Ätherextraktion dieser Flechte schied sich eine kleine Menge von Krystallen aus, welche Atranorin waren. Von dieser Substanz wurde bei der näheren Untersuchung der Ätherlösung noch eine weitere Menge erhalten und betrug die Gesamtmenge von Atranorin nun 0,217 g = 0,04%. Der Schmelzpunkt des zuerst erhaltenen Atranorins wurde zu 194°, die des anderen anfänglich zu 186° gefunden; jedoch erhöhte sich der Schmelzpunkt der letzteren Partie durch Umkrystallisieren aus Chloroform ebenfalls auf 194°. Der Schmelzpunkt des Atranorins wurde von Paternò zu 190° und 194°, von Zopf von 195°—197°, von mir bisher bei 187°—188°, bzw. bei 191° gefunden.

Die Ätherlösung wurde nach Beseitigung des direkt abgeschiedenen Atranorins wiederholt mit einer wäßrigen Lösung von Kaliumbicarbonat und dann zur Entfernung des restlichen Atranorins mit einer wäßrigen Sodalösung gewaschen.

Die Kaliumbicarbonatlösung wurde sodann mit Salzsäure übersättigt und mit Äther ausgeschüttelt, welcher bei seiner Verdunstung einen krystallinischen bräunlichen Rückstand hinterließ, der, in wenig heißem Eisessig aufgenommen, beim Erkalten atlasglänzende Blättchen lieferte. Die alkoholische Lösung dieser Krystalle gab mit wenig Eisenchlorid rotbraune Färbung, jedoch verlor diese Substanz fragliche Eigenschaft bei dem wiederholten Umkrystallisieren aus mäßig erwärmtem

¹⁾ Sandstede, Die Cladonien des Tieflandes und der deutschen Nordseeeinseln II: Abh. Nat.-Ver. Bremen 21, 347 (1912).

460 Hesse: Beitrag zur Kenntnis der Flechten etc.

Eisessig. Die so gereinigte Substanz schmolz nun bei 111° bis 112°.

I. 0,159 g, erst im Exsiccator, dann bei 90° getrocknet, wobei in beiden Fällen kein Verlust stattfand, gaben 0,4058 g CO₂ und 0,1865 g H₂O.

Die aus der essigsauren Mutterlauge erhaltene Säure, welche farblose, bei 98° schmelzende Blättchen bildete, deren alkoholische Lösung sich mit Eisenchlorid rotbraun färbte, verlor letztere Eigenschaft beim wiederholten Umkrystallisieren aus verdünntem Eisessig und schmolz dann bei 118°—114°.

II. 0,171 g, im Exsiccator getrocknet, gaben 0,4285 g CO₂ und 0,1495 g H₂O.

Das Resultat der ersten Analyse entspricht der Zusammensetzung der Protolichesterinsäure, das der enderen nähert sich jedoch der Zusammensetzung der Proto- α -lichesterinsäure.

	Berechnet für:		Gefunden:	
	C ₁₈ H ₃₀ O ₄ :	C ₁₈ H ₃₀ O ₅ :	I.	II.
C	69,62	69,20	69,52	68,88 %
H	9,74	9,26	9,61	9,78 „

Bei der optischen Prüfung ergab sich für I. bei $\sigma = 2$, $l = 220$, $t = 15^\circ$ in 97proz. Alkohol $[\alpha]^{15}_D = +22,3^\circ$, in Chloroform $[\alpha]^{15}_D = +23,9^\circ$.

Die bei der Verdunstung des Chloroforms erhaltene Säure schmolz nach dem einmaligen Umkrystallisieren aus heißem Eisessig bei 118°—114°, wie die aus der Mutterlauge erhaltene. Probe I zeigte nach dreistündigem Erhitzen auf 84° keine Veränderung im Äußern, noch im Schmelzpunkt oder im optischen Verhalten. Nach Vorländer¹⁾ verändert sich die sorgfältigst gereinigte Protolichesterinsäure beim Erhitzen auf 70°—80° nach vorherigem Schmelzen in eine wachsartige Masse, welche

¹⁾ Ann. Chem. 306, 295 (1899). S. 297 bezeichnet Zopf das Vorländer überlassene Präparat als aufs Sorgfältigste gereinigt, während er in Bd. 324, 48 eine Erklärung abgibt, die auf Proto- α -lichesterinsäure paßt. Freilich erklärt er die damals beigebrachten analytischen Resultate später seltsamerweise für unrichtig, indem ihn offenbar Rave mit passenden bediente, während der frühere Chemiker, der ihm die angeblich unrichtigen Resultate lieferte, nicht die nötige analytische Sicherheit gehabt hätte (Ann. Chem. 327, 354). In Wirklichkeit handelt es sich dabei wohl um zwei verschiedene Materialien; ob nun das zuletzt untersuchte Material, trotz fünf- bis sechsmaligen Umkrystallisierens mit Benzol, rein war, muß ich bezweifeln, da die fragliche Cetraria bisweilen auch Stoffe enthält, welche sich auf dem von Zopf eingeschlagenen Wege kaum beseitigen lassen.

sich im Gegensatz zur ursprünglichen Substanz in warmem Alkohol und in Natronlauge nur schwer löst und zeigt nach Salkowski¹⁾ in Chloroform $[\alpha]^{19,5}_D = +12,1^\circ$.

Hiernach kann in dieser Säure keine Protolichesterinsäure vorliegen. Indes wäre es nicht ausgeschlossen, daß in der Flechte ein Teil dieser Säure in Lichesterinsäure übergegangen war, deren Schmelzpunkt Knop und Schnedermann bei 120° , Sinnbold bei 124° fanden. Eine Säure vom Schmp. 124° wird nun auch aus Proto- α -lichesterinsäure (oder wie Zopf diesen Namen irrtümlich α -Protolichesterinsäure schreibt) durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid erhalten, deren Zusammensetzung sich aber von der Sinnboldschen Säure um mehrere Prozente Kohlenstoff und auch etwas im Wasserstoffgehalt unterscheidet. Zur Entscheidung der vorliegenden Frage wurde nun die Säure I mit 3 Teilen Essigsäureanhydrid 3 Stunden lang auf 100° erhitzt und nun hübsche, atlasglänzende Blättchen erhalten, welche bei 124° schmolzen.

0,1627 g, bei 100° getrocknet, gaben 0,8988 g CO_2 und 0,1815 g H_2O .

Dieses Resultat ergibt die Formel $\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{O}_8$.

	Berechnet:	Gefunden:
C	66,20	66,01 %
H	9,26	9,53 „

Es wurde sodann diese Säure im Polarimeter mit α -Lichesterinsäure verglichen, wobei sich vollkommene Übereinstimmung beider ergab, so bei $c = 2$, $t = 15^\circ$, $l = 200$ in Chloroform $[\alpha]^{19}_D = +29,8^\circ$. Demnach lag in dieser Flechtensäure Proto- α -lichesterinsäure, wahrscheinlich gemengt mit anderen Stoffen.

Nun habe ich von der Proto- α -lichesterinsäure früher gezeigt, daß sie beim Kochen mit einer wäßrigen Baryumhydroxydlösung als Endprodukt Licheströnsäure $\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{O}_4$ gemäß der Gleichungen:



liefert.

Es wurde deshalb 1 Teil der Säure I mit 4 Teilen Barythydrat und genügend Wasser eine halbe Stunde lang bei Luftabschluß gekocht, das dann Ungelöste nach der Behandlung

¹⁾ Zopf, Flechtenstoffe S. 16.

462 Hesse: Beitrag zur Kenntnis der Flechten etc.

mit Äther mit Salzsäure behandelt und die dabei abgeschiedene Säure in Äther aufgenommen, der sie beim Verdunsten als einen krystallinischen Rückstand zurückließ. Dieser Rückstand wurde in wenig heißem Eisessig aufgenommen, aus welchem sich beim Erkalten kleine Blättchen, kugelig aggregiert, abschieden, die bei 82° schmolzen.

0,1995 g, im Exsiccator getr., gaben 0,4955 g CO₂ und 0,1875 g H₂O.
Daraus folgt, daß die Säure Lichestronsäure C₁₁H₂₂O₄ ist.

	Berechnet:	Gefunden:
C	67,94	67,73 %
H	10,74	10,51 „

Damit ist bewiesen worden, daß die fragliche Flechte Proto- α -lichesterinsäure enthielt, keinesfalls Protolichesterinsäure, mit welcher Zopf¹⁾ die erstere Säure, trotz ihres bedeutenden Unterschiedes in der Zusammensetzung, zusammenzuwerfen beliebte.

Von der Ätherlösung, welche nacheinander mit einer wäßrigen Lösung von Kaliumbicarbonat und Soda behandelt worden war, wurde der Äther abdestilliert, wobei in nicht unbedeutender Menge ein grünlichweißer Rückstand hinterblieb. Dieser Rückstand wurde zunächst mit etwas kaltem Benzol, dann mit heißem Benzin behandelt. Das hierbei ungelöst gebliebene fast weiße Pulver wurde durch mehrmaliges Umlösen aus heißem Alkohol gereinigt, und es in sphärischen kleinen Aggregaten von Krystallen erhalten, deren Form indes nicht erkannt werden konnte. Die Substanz stellte so in Masse ein weißes, bei 228° schmelzendes Pulver dar. In verdünnter Natronlauge, sowie in Sodalösung ist diese Substanz unlöslich; in konzentrierter Schwefelsäure färbt sie sich rot und löst sich dann mit gelber Farbe; beim Erwärmen färbt sich die Lösung dunkelbraun. In heißem Benzin löst sich diese Substanz kaum, gut in heißem Benzol, ziemlich leicht in heißem Alkohol oder Aceton, wenig darin, sowie in Äther bei Zimmertemperatur. Die alkoholische Lösung dieser Substanz reagiert neutral und gibt mit Eisenchlorid keine Färbung. Enthält kein Krystallwasser.

¹⁾ Flechtenstoffe S. 15.

Hesse: Beitrag zur Kenntnis der Flechten etc. 463

0,1285 g, bei 100° getrocknet, gaben 0,8855 g CO₂ u. 0,1098 g H₂O.
 0,1808 g, bei 100° getrocknet, gaben 0,858 g CO und 0,1165 g H₂O.
 0,152 g, bei 100° getrocknet, gaben in 18,85 g Aceton eine Siedepunkterhöhung von $\Delta = 0,088^\circ$.

Hieraus folgt für diese Substanz die Formel C₉₀H₄₄O₅.

	Berechnet:		Gefunden:	
C	73,71	74,01	73,88 %	—
H	9,90	9,90	10,00 „	—
M	488,88	—	—	482

Diese Substanz ist somit nichts anderes als das S. 455 angeführte Oladonin. Abgesehen von der nicht unbedeutenden Differenz in der prozentischen Zusammensetzung hat es anscheinend die gleichen Eigenschaften wie das Cornicularin; es werden weitere Untersuchungen darüber zu entscheiden haben, ob wirklich zwei verschiedene Stoffe in dem Cornicularin und Oladonin vorliegen oder nur ein und derselbe Körper, gemengt mit anderer ähnlicher Substanz.

Nach der Extraktion der Flechte mit Äther folgte eine solche mit Aceton, welche indes nichts Nennenswertes ergab.

Cornicularia aculeata var. *stuppea* Fw.

Die Untersuchung dieser Flechte hatte mir¹⁾ unter anderem einen indifferenten Bestandteil, das Cornicularin, ergeben, von dem angegeben wurde, daß sich dessen alkoholische Lösung mit wenig Eisenchlorid intensiv dunkelbraun färbt. Diese Angabe bezieht sich indes auf die direkt erhaltene ungereinigte Substanz, während die wiederholt aus heißem Aceton umkrystallisierte Substanz in alkoholischer Lösung mit wenig Eisenchlorid keine Färbung gibt.

Gleichwohl habe ich das vorhandene Cornicularin, das also mit Eisenchlorid keine Färbung zeigt, nochmals analysiert und dabei erhalten von

0,1665 g, bei 100° getrocknet, 0,4455 g CO₂ und 0,1405 g H₂O.

	Berechnet für C ₉₀ H ₄₄ O ₅ :	Gefunden:
C	72,98	72,97 %
H	9,69	9,44 „

¹⁾ Dies. Journ. [2] 83, 78 (1911).

Cornicularia aculeata var. *aconthella* Ach.

In dieser Flechte fand ich¹⁾ eine süßschmeckende Substanz $C_{12}H_{20}O_{11}$, welche eine schwach gelbliche Masse bildete und im Exsiccator gegen 10% seines Gewichts an Wasser zurückhielt. Diese Substanz ist nun beim mehrmonatigen Verweilen im Exsiccator krystallisiert und bildet lange, farblose Nadeln, die sich aber leider nicht von einer minimalen Menge von noch nicht krystallisierter Substanz trennen ließen. Diese krystallisierte Substanz ist der unveränderte Dimannit oder Mannitäther, der wohl von Vignon beim Erhitzen von Mannit nicht so rein erhalten wurde, als wie von mir aus der vorbezeichneten Flechte.

Vignon gibt an, daß das beim Erhitzen von Mannit erhaltene Mannitan zwar zunächst als Sirup erhalten werde, der erst nach längerem Verweilen im Exsiccator strahlig krystallisiere. Diese Eigenschaft hat also das Mannitan mit dem Dimannit gemein, indes ist der krystallisierte Dimannit nach $C_{12}H_{20}O_{11}$ zusammengesetzt, und nicht wie das Mannitan nach $C_6H_{12}O_6$.

Pertusaria ocellata variolosa Fw.

Diese Flechte wurde von mir 1907 auf Randsteinen an der Landstraße bei Wildbad und 1913 auf einer Mauer (Buntsandstein) am dortigen Hohenwissenweg gesammelt. Im ersteren Falle bildete fragliche Flechte grauweiße, in der Mitte weiße Krusten von geringer Ausdehnung, im anderen Falle verbreitete dicke, weinsteinartige weißliche Krusten.

Die Flechte wurde in üblicher Weise mit Äther extrahiert, wobei sich in geringer Menge eine Säure in Krystallen abschied, von welcher noch eine weitere Menge beim Ausschütteln der Ätherlösung mit wäßriger Kaliumbicarbonatlösung erhalten wurde, die daraus durch Salzsäure und Ausäthern darzustellen war.

Die von der Kaliumbicarbonatlösung getrennte Ätherlösung hinterließ bei der Destillation einen geringen grünlichen, amorphen Rückstand, in welchem nur bei der 1913 gesammelten Flechte einige weiße, nadelförmige Krystalle von Atranorin eingebettet waren. Areolatin, das in einer verwandten Flechte²⁾ enthalten ist, wurde nicht gefunden.

¹⁾ Dies. Journ. [2] 88, 76 (1911).

²⁾ Dies. Journ. [2] 68, 59 (1908).

Die Gesamtmenge der obenbezeichneten Säure wurde durch wiederholtes Umkrystallisieren aus heißem Aceton unter Zusatz von etwas heißem Wasser gereinigt und bildete dann kleine weiße, wasserfreie Nadeln, welche bei 202° unter Zersetzung schmolzen.

- I. 0,1892 g aus ersterer Flechte, bei 100° getrocknet, gaben 0,418 g CO₂ und 0,075 g H₂O.
 II. 0,0718 g aus der Flechte von 1913, bei 100° getrocknet, gaben 0,1591 g CO₂ und 0,0262 g H₂O.

Daraus folgt für die Säure als einfachste Formel C₁₆H₁₄O₇.

	Berechnet:	Gefunden:	
C	60,85	60,25	60,43 %
H	4,48	4,48	4,08 „

Diese Säure hat somit die Zusammensetzung der Lecanorsäure und Gyrophorsäure; zufolge ihrer Eigenschaften erweist sie sich als Gyrophorsäure.

Da E. Fischer und Herrmann O. L. Fischer¹⁾ anführten, daß die Gyrophorsäure kein Depsid, also auch nicht isomer zu Lecanorsäure sein könne, habe ich zunächst das Molekulargewicht der Säure durch die Untersuchung ihres Kaliumsalzes zu ermitteln gesucht. Man erhält dieses Salz leicht durch Schütteln der ätherischen Lösung der Säure mit einer wäßrigen Kaliummonocarbonatlösung. Dabei scheidet sich das Salz nach wenigen Minuten als dichte krystallinische Masse ab, welche, von der Mutterlauge getrennt und mit wenig Wasser nachgewaschen und ausgesogen, vollkommen rein erhalten wird. Dasselbe löst sich leicht in reinem Wasser, wenig in kaliummonocarbonathaltigem Wasser; seine Lösung reagiert neutral. Das Salz wurde bei 110° getrocknet. Es gaben dann von

- I. 0,1458 g beim Verbrennen usw. 0,0356 g SO₄K₂.
 II. 0,0418 g beim Verbrennen usw. 0,0105 g SO₄K₂.

	Berechnet für	Gefunden:	
	C ₁₆ H ₁₄ O ₇ K:	I.	II.
K	10,97	10,95	11,27 %

Hieraus würde also folgen, daß die Gyrophorsäure tatsächlich nach der Formel der Lecanorsäure zusammengesetzt

¹⁾ Ber. 47, 506 (1914).

466 Hesse: Beitrag zur Kenntnis der Flechten etc.

ist. Da mir aber wiederholt Polymerisationen von Flechtenstoffen vorgekommen sind, so wurde, um jeden Zweifel über das Molekulargewicht der Gyrophorsäure zu beseitigen, noch deren Molekulargewicht in anderer Weise, und zwar durch die Siedepunktmethode bestimmt.

Es gaben nun 0,126 g Substanz in 18,92 g Aceton $d = 0,017^\circ$ und 0,170 g Substanz in 18,56 g Aceton $d = 0,033^\circ$. Hieraus folgt im ersteren Falle $M = 654$, im anderen $= 684$, und daß somit die Gyrophorsäure nicht $C_{16}H_{14}O_7$ sein kann, sondern $2C_{16}H_{14}O_7 = C_{32}H_{28}O_{14}$ ist, welche Formel für $M = 686,32$ ergibt.

Das gyrophorsaure Kalium ist demnach nicht $C_{16}H_{14}O_7K$, sondern $C_{32}H_{28}O_{14}K_2$.

Die oben angeführte Solorsäure besitzt vollkommen den Charakter der Gyrophorsäure, sie ist homolog zu derselben und daher deren oben angegebene Formel zu verdoppeln, also $C_{32}H_{28}O_{14}$ zu schreiben.

Beim Erhitzen dieser beiden Säuren mit Äthyl- bzw. Methylalkohol tritt offenbar eine Spaltung derselben in die betreffende monomere Form und damit deren Veresterung ein.

Feuerbach bei Stuttgart, Mitte November 1915.

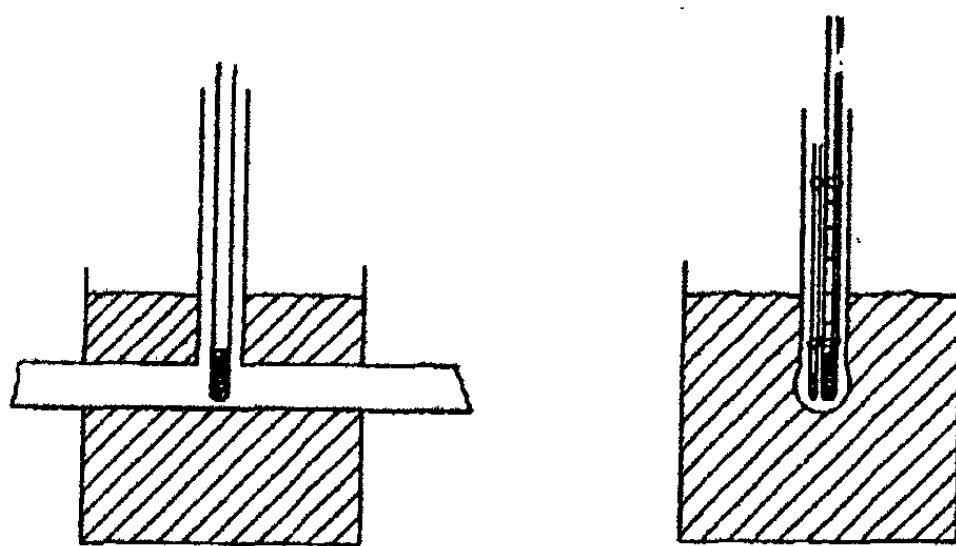
Untersuchungen aus dem organ.-chem. Laboratorium
der Technischen Hochschule zu Dresden.

CXV. Apparat zur Bestimmung von Schmelzpunkten
bei Temperaturen oberhalb 270°;

von

P. Rassfeld.

Die Bestimmung von Schmelzpunkten, die über 270° bis 280° liegen, ist nach den gewöhnlichen Methoden, z. B. im Schwefelsäurebade, schwierig, weil bei dieser Temperatur die Schwefelsäure schon merklich zu sieden und zu stoßen beginnt. Bisher bediente man sich bei der Bestimmung hochschmelzender Substanzen u. a. des als „Bloc Maquenne“¹⁾ bekannten



Apparates und des von Thiele²⁾ angegebenen „Kupferblocks“. Beide haben Übelstände; so zeigt der erstgenannte stets kleine Temperaturdifferenzen (Muther und Tollens³⁾), ist ferner schwer anzuheizen und kühlt sich nur langsam ab. Auch der Thielesche Apparat ist in der angegebenen Form unhandlich, da er nur schwer auf hohe Temperaturen zu heizen ist und schon bei wenig Zugluft starke Temperaturschwankungen gibt.

¹⁾ Chem. Centr. 1904, II, S. 8.

²⁾ Z. angew. Chem. 15, 780.

³⁾ Ber. 37, 313.

Ich habe den Apparat aber in abgeänderter Form recht brauchbar gefunden.

An Stelle des Metallblockes benutzte ich ein Metallbad, z. B. Zinn, das sich in einem würfel- oder tiegelartigen Gefäß befindet. In dem Metallbad liegt, die Gefäßwandungen auf zwei Seiten durchbohrend, ein Rohr, dessen senkrecht stehender Teil zur Aufnahme des Thermometers mit dem an ihm befestigten Substanzkapillarröhrchen dient, und dessen waagrecht liegendes Rohr gegen ein Fenster oder eine Lichtquelle gerichtet wird. Die Substanz im Röhrchen erscheint vor dem Schmelzen dunkel; im Augenblick des Schmelzens hellt sie sich auf.

Der Apparat hat vor allem den Vorteil, daß er sich rasch anheizen läßt, und daß er nicht so leicht Temperaturschwankungen ausgesetzt ist, wie der die Wärme zu sehr abstrahlende Kupferblock.

Jahresbericht der internationalen Atomgewichtskommission für 1916.

Obwohl die wissenschaftlichen Arbeiten durch den europäischen Krieg vielfach unterbrochen worden sind, ist doch eine ziemlich große Anzahl von Bestimmungen von Atomgewichten erschienen, seit der Bericht von 1915 abgeschlossen war. Es sind dies kurz die folgenden:

Kohlenstoff. Richards und Hoover¹⁾ neutralisierten Natriumcarbonat mit Bromwasserstoffsäure, welche gegen Silber normiert worden war. In dieser Weise wurde das Verhältnis des Carbonats zu Silber bestimmt. Mit $Ag = 107,88$, $Br = 79,916$ und $Na = 22,995$, ergibt sich $C = 12,005$.

Schwefel. Das Atomgewicht des Schwefels wurde gleichfalls durch Richards und Hoover²⁾ bestimmt, welche das Verhältnis zwischen Natriumcarbonat und Sulfat maßen. Mit den oben angegebenen Werten für Natrium und Kohlenstoff ergibt sich $S = 32,060$.

¹⁾ Journ. Amer. Chem. Soc. 37, 95.

²⁾ Ebenda S. 108.

Jod. Durch unmittelbare Analyse des Jodpentoxyds fand Guichard¹⁾ $J = 126,92$.

Kupfer. Das elektrolytische Verhältnis zwischen Kupfer und Silber wurde von neuem durch Shrimpton²⁾ gemessen. Mit $Ag = 107,88$ ergibt sich als das Mittel von zehn Bestimmungen $Cu = 63,568$.

Nickel. Oechsner de Coninck und Gerard³⁾ fanden durch Reduktion von Nickeloxalat in Wasserstoff $Ni = 58,57$. Einzelheiten sind nur in geringem Maße mitgeteilt.

Cadmium. Durch Elektrolyse des Cadmiumchlorids fanden Baxter und Hartmann⁴⁾ $Cd = 112,417$. Dieses bestätigt die früheren Untersuchungen von Baxter und seinen Mitarbeitern und gibt für Cadmium einen bedeutend höheren Wert, als er von Hulett gefunden wurde.

Quecksilber. Durch die Synthese des Quecksilberbromids fanden Baker und Watson⁵⁾ $Hg = 200,57$, wenn $Br = 79,92$ angenommen wird. Dieser Wert kommt dem von Earley gefundenen nahe.

Blei. Durch die Analyse des Bleibromids fanden Baxter und Thorvaldsen⁶⁾ $Pb = 207,19$. Mit dem Chlorid erhielten Baxter und Grover⁷⁾ den Wert 207,21. Diese Bestimmungen wurden mit normalem Blei aus sehr weit getrennten und verschiedenartigen Quellen gemacht und zeigen eine sehr große Übereinstimmung. Der Wert $Pb = 207,20$ wird in die Tabelle der Atomgewichte aufgenommen.

Blei aus radioaktiven Stoffen ergab indessen Atomgewichte, welche von denen des gewöhnlichen Bleis abweichen. Für Blei aus Thorit fanden Soddy und Hyman⁸⁾ Atomgewichte, welche sich zwischen 208,3—208,5 bewegen. Maurice Curie⁹⁾ untersuchte Blei aus Pechblende, Carnotit und Yttr-

¹⁾ Compt. rend. 159, 185.

²⁾ Proc. Phys. Soc. London 26, 292.

³⁾ Compt. rend. 158, 1845.

⁴⁾ Journ. Amer. Chem. Soc. 37, 133.

⁵⁾ Journ. Chem. Soc. 107, 68.

⁶⁾ Journ. Amer. Chem. Soc. 37, 1021.

⁷⁾ Ebenda S. 1027.

⁸⁾ Journ. Chem. Soc. 105, 1402.

⁹⁾ Compt. rend. 158, 1676.



470 Ber. der internat. Atomgewichtskommission für 1916.

tantalit und erhielt Werte von 206,86—206,64. Blei aus Monazit und Zinkblende erwies sich als mehr normal.

Hönigschmid und Horowitz¹⁾ untersuchten Blei aus Pechblende, und fanden durch die Analyse des Chlorids $Pb = 206,785$. Richards und Lambert²⁾ machten sechs Reihen von Analysen von Bleichlorid, welches mit Blei aus Carnotit, Thorianit, Pechblende und Uraninit hergestellt worden war, und erhielten die mittleren Werte $Pb = 206,59, 206,81, 206,83, 206,57, 206,86$ und $206,86$. Diese Zahlen zeigen, daß wohl jede Reihe in sich selbst völlig übereinstimmt, daß das Radiumblei ein veränderliches Atomgewicht besitzt, und daß das einheitliche bestimmte Metall noch erst isoliert werden muß. Auch sind die Beziehungen zwischen dem Radiumblei oder den verschiedenen Arten Radiumblei und dem gewöhnlichen Blei noch unaufgeklärt.

Zink. Briscoe³⁾ erhielt durch Analysen des Tetrachlorids $SnCl_4$, $Sn = 118,70$, wenn $Ag = 107,88$ und $Cl = 35,457$ angenommen werden. Dieser neue Wert, welcher mit allen modernen Vorsichtsmaßregeln bestimmt worden ist, wird in die Tabelle aufgenommen.

Tantal. Sears und Balke⁴⁾ erhielten in einer vorläufigen Reihe von Bestimmungen des Verhältnisses zwischen Tantalpentachlorid und Silber Werte, welche sich für Tantal zwischen 180,90 und 182,14 bewegen. Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Praseodym. Baxter und Stewart⁵⁾ fanden in einer langen Reihe übereinstimmender Analysen des Chlorids $PrCl_3$, $Pr = 140,92$. Die abgerundete Zahl 140,9 soll angenommen werden.

Ytterbium. Blumenfeld und Urbain⁶⁾ fanden in einer Reihe von Analysen des Sulfats $Yb_2(SO_4)_3, 8H_2O$, $Yb = 173,54$. Diese Zahl kann auf 173,5 abgerundet werden.

¹⁾ Zeitschr. f. Elektrochem. 20, 457.

²⁾ Journ. Amer. Chem. Soc. 36, 1829.

³⁾ Journ. Chem. Soc. 107, 68.

⁴⁾ Journ. Amer. Chem. Soc. 37, 899.

⁵⁾ Ebenda 37, 516.

⁶⁾ Compt. rend. 159, 325.

Uranium. Hönigschmid¹⁾ fand durch Analysen des Tetrabromids $U = 238,18$. Der Wert 238,2 kann als richtig angenommen werden.

Der internationale Kongreß für angewandte Chemie hatte in seiner Zusammenkunft von 1912 einen Beschluß angenommen, in dem er sich für eine möglichst seltene Änderung der Atomgewichtstabelle aussprach. Entsprechend diesem Wunsche sind seitdem Änderungen nicht angebracht worden, doch gegenwärtig scheinen einige notwendig geworden zu sein. Sie beziehen sich auf O, S, He, Sn, Pb, Ra, U, Yt, Pr, Lu und U. Die Gründe für diese Änderungen, welche in allen Fällen nur klein sind, ergeben sich aus diesem Bericht und den drei vorangegangenen. Sie beruhen alle auf neuen Bestimmungen, welche unzweifelhaft als erheblich besser den alten gegenüber erscheinen.

Gezeichnet

F. W. Clarke. W. Ostwald.²⁾ P. E. Thorpe.

¹⁾ Zeitschr. f. Elektrochemie 20, 452.

²⁾ Der Berichterstatter kann nicht umhin, seine Genugtuung darüber auszudrücken, daß es trotz des gegenwärtigen europäischen Krieges gelungen ist, die internationale Arbeit der Atomgewichtskommission aufrecht zu erhalten. Der hauptsächlichste Dank hierfür gebührt dem Präsidenten F. W. Clarke, der auf die Bitte des Unterzeichneten die Vermittlung des Verkehrs zwischen den Mitgliedern der Kommission besorgte, welche nicht wie sonst sich unmittelbar in Beziehung setzen konnten. Daß von den Unterschriften die des französischen Mitgliedes fehlt, liegt daran, daß dieser in seinem gegenwärtigen aktiven Militärverhältnis nicht berechtigt ist, seinen Namen unter internationale Kundgebungen zu setzen. Dem Präsidenten gegenüber hat er seine Zustimmung zu dem Bericht ausgesprochen.

W. Ostwald.



Internationale Atomgewichte.

1916.

Ag	Silber . . .	107,88	N	Stickstoff . .	14,01
Al	Aluminium . .	27,1	Na	Natrium . . .	23,00
Ar	Argon	89,89	Nb	Niobium . . .	93,5
As	Arsen	74,96	Nd	Neodym . . .	144,8
Au	Gold	197,2	Ne	Neon	20,2
B	Bor	11,0	Ni	Nickel	58,68
Ba	Baryum	187,87	Nt	Niton	229,4
Be	Beryllium . . .	9,1	O	Sauerstoff . .	16,00
Bi	Wismut	208,0	Os	Osmium	190,9
Br	Brom	79,92	P	Phosphor . . .	31,04
C	Kohlenstoff . .	12,005	Pb	Blei	207,20
Ca	Calcium	40,07	Pd	Palladium . . .	106,7
Cd	Cadmium	112,40	Pr	Praseodym . .	140,9
Ce	Cerium	140,25	Pt	Platin	195,2
Cl	Chlor	35,46	Ra	Radium	226,0
Co	Kobalt	58,97	Rb	Rubidium . . .	85,45
Cr	Chrom	52,0	Rh	Rhodium . . .	102,9
Cs	Caesium	182,81	Ru	Ruthenium . .	101,7
Cu	Kupfer	63,57	S	Schwefel . . .	32,06
Dy	Dysprosium . .	162,5	Sb	Antimon . . .	120,2
Er	Erbium	167,7	Sc	Scandium . . .	44,1
Eu	Europium . . .	152,0	Se	Selen	79,2
F	Fluor	19,0	Si	Silicium	28,3
Fe	Eisen	55,84	Sm	Samarium . . .	150,4
Ga	Gallium	69,9	Sn	Zinn	118,7
Gd	Gadolinium . .	157,3	Sr	Strontium . . .	87,68
Ge	Germanium . . .	72,5	Ta	Tantal	181,5
H	Wasserstoff . .	1,008	Tb	Terbium	159,2
He	Helium	4,00	Te	Tellur	127,5
Hg	Quecksilber . .	200,6	Th	Thor	232,4
Ho	Holmium	163,5	Ti	Titan	48,1
In	Indium	114,8	Tl	Thallium . . .	204,0
Ir	Iridium	193,1	Tu	Thulium	168,5
J	Jod	126,92	U	Uran	238,2
K	Kalium	39,10	V	Vanadium . . .	51,0
Kr	Krypton	82,92	W	Wolfram	184,0
La	Lanthan	139,0	X	Xenon	130,2
Li	Lithium	6,94	Y	Yttrium	88,7
Lu	Lutetium	175,0	Yb	Ytterbium . . .	173,5
Mg	Magnesium . . .	24,32	Zn	Zink	65,37
Mn	Mangan	54,93	Zr	Zirkonium . . .	90,6
Mo	Molybdän . . .	96,0			



Register

für die zwei Bände des Jahrgangs
1915.

Journal für praktische Chemie. Neue Folge.

Band 91 und 92.

Autorenregister.

- Achterfeldt, F., s. M. Busch, F. Achterfeldt u. R. Seufert.
- Busch, M., Mitteilungen aus dem Laboratorium für angewandte Chemie der Universität Erlangen 91, 825; 92, 1, 49, 54.
- Busch, M., F. Achterfeldt u. R. Seufert, isomere Hydrazone der Glyoxylsäure 92, 1.
- Busch, M., u. W. Dietz, zur Kenntnis des Methenyldiphenylhydrazins (Phenyliminophenylhydrazinomethan) 91, 825.
- Curtius, Th., Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg 91, 1, 39, 138, 415; 92, 74, 272, 297.
- Curtius, Th., Hydrazide u. Azide organischer Säuren. 29. Abhandlung: Hydrazid u. Azid der Adipinsäure, Pimelinsäure u. trans-Hexahydroterephthalsäure 91, 1; 30. Abhandlung: Bildung von Hydrazylhydraziden und Hydraziaziden dreibasischer Säuren 39; 31. Abhandlung: Hydrazide und Azide der Oxalsäure 415; 32. Abhandlung: Hydrazide u. Azide der Bernsteinsäure 92, 74.
- Darapsky, A., u. D. Hillers, über das Hydrazid der Cyanessigsäure, Isonitrosocyanessigsäure u. Nitrocyanessigsäure 92, 297.
- Darapsky, A., u. H. Spannagel, Versuche zur Darstellung aliphatischer Aminohydrazine 92, 272.
- Demmelmeier, K., s. R. Frh. von Walther u. K. Demmelmeier.
- Dietz, W., s. M. Busch u. W. Dietz.
- Ditz, H., über die Ursache der mitunter beobachteten Rotfärbung des Schwefelsäureaufschlusses von Thomasmehlen 91, 507; die angebliche Bildung von Persilikat bei der Einwirkung von Luft auf Natriumsilikatlösungen 92, 412.
- Erdmann, E., die Reduktionskatalyse ungesättigter Fette und Fettsäuren durch Nickeloxyde 91, 469.
- Fischer, O., Zur Kenntnis des β -Methylantracens u. der β -Anthrachinoncarbonsäure (Mitbearbeitet von K. Reinkober) 92, 49; über das Verhalten der p-Dimethylaminoorthobenzoylbenzoesäure u. verwandter Substanzen

- gegen salpetrige Säure (Mitbearbeitet von H. Loewe) 54; über die Einwirkung von p-Nitrobasen auf Hydrazine (Mitbearbeitet von W. Johannes) 60.
- Frank, A., über Verwertung der Küchenabfälle für Gewinnung v. Trockenfutter und von Fett durch Ausnutzung der abgehenden Hitze der Gasanstalten, sowie anderer industrieller Betriebe 92, 419.
- Franzen, H., u. L. Hauck, über Formaldehydsalze 91, 261.
- Franzen, H., u. A. Henglein, über die Bromierung von Anilin 91, 245.
- Grieshammer, W., s. R. von Walther u. W. Grieshammer.
- Grossmann, E., über die Einwirkung der drei isomeren Aminophenole auf α -Naphthochinon 92, 370.
- Gruber, H., s. B. Rassow u. H. Gruber.
- Gutbier, A., u. F. Krauss, Chlorosalze des Rutheniums 91, 103.
- Hägglund, E., zur Frage der Bildung von Alkohol aus Holz 91, 358.
- Halse, O. M., über einige höhere Homologe des Cyklohexans 92, 40.
- Hauck, L., s. H. Franzen u. L. Hauck.
- Henglein, A., s. H. Franzen u. A. Henglein.
- Hesse, O., Beitrag zur Kenntnis der Flechten u. ihrer charakteristischen Bestandteile 92, 425.
- Hillers, D., s. A. Darapsky u. D. Hillers.
- Hinsberg, O., über β -Naphtholsulfid u. Isosulfid (II. Abhandlung) 91, 307.
- Jannasch, P., u. T. Seidel, über die Bestimmung u. Trennung des Arsens durch einfaches Kochen seiner salzs. Lösung bei Gegenwart von Hydrazinsalzen u. Kaliumbromid 91, 133; Nachtrag 172.
- Johannes, W., s. O. Fischer.
- Jolles, A., Beitrag zur Oxydation phenolartiger Substanzen 92, 202.
- Kohn, M., Bemerkung zu der Abhandlung des Herrn R. von Walther, Über Gewinnung von Pikraten des Alkylpyridoniums u. analoger Basen 91, 468.
- Krauss, F., s. A. Gutbier u. F. Krauss.
- Linke, B., über die Einwirkung von 1,2,4-Chlordinitrobenzol auf p- u. m-Aminobenzoesäure 91, 202.
- Loew, O., ein irreführender Bericht über Formose 92, 183.
- Loewe, H., s. O. Fischer.
- Mauthner, F., die Synthese des Glucometaoxycumarins und der Glucoprotocatechusäure 91, 174; die Synthese der Depside der Gentiansäure 179; zur Kenntnis des Trimethylgallusaldehyds und des Syringusaldehyds 92, 194.
- Mayer, M., über einige Nitroderivate der o-Toluylsäure 92, 187.
- Meigen, W., die katalytische Fethärtung mittels Nickeloxyden 92, 390.
- Meyer, E. von, Untersuchungen aus dem organ.-chem. Laboratorium der Techn. Hochschule zu Dresden 91, 258, 329, 364; 92, 107, 174, 209, 255, 467.
- Meyer, E. von, zur Kenntnis der dimolekularen Nitrile 92, 174; über die Wechselwirkung von Dinitrilen und Ketonen 175; Abkömmlinge d. Benzoacetodinitrils 180; zur Kenntnis der Hydrazinderivate des Acetodinitrils 185; Stickstoffhalogenderivate der Dinitrile 189; N-Arylderivate der Dinitrile 191; über Abkömmlinge des o-Aminophenols u. α -Amino- β -naphthols 92, 255; Carbonyl-o-aminophenol u. Abkömmlinge 256; Carbonyl- α -amino- β -naphthol und Abkömmlinge 258; über das Verhalten von Säuren (bzw. Säurechloriden) zu den isom. o-Aminophenolcarbonsäureestern 263.
- Pollack, W., zur Kenntnis der Nitrotolylglycine 91, 285.
- Rassfeld, P., Apparat zur Bestimmung von Schmelzpunkten bei Temperaturen oberhalb 270° 92, 467.

- Rassow, B., u. H. Gruber, über p-Cyan- u. p-Carboxylbittermandelölgrün 91, 341.
- Reddellen, G., über Additionsprodukte der Salpetersäure u. der Pikrinsäure an ungesättigte organische Verbindungen 91, 218.
- Reinkober, K., s. O. Fischer.
- Schinner, A., s. L. Vanino u. A. Schinner.
- Seidel, T., s. P. Jannasch u. T. Seidel.
- Seufert, E., s. M. Busch, F. Achterfeldt u. R. Seufert.
- Siegmund, W., über Chinhydrone 92, 342.
- Siegmund, W., u. W. Suida, die Ollärtung ohne Überdruck unter Verwendung von Nickel u. seinen Verbindungen als Katalysatoren 91, 442.
- Spannagel, H., s. A. Darapsky u. H. Spannagel.
- Suida, W., s. W. Siegmund u. W. Suida.
- Vanino, L., und A. Schinner, über Selenaldehyde 91, 116.
- Waldmann, E., zur Kenntnis des 2,4-Dinitrophenylglycins 91, 190.
- Walther, R. Frh. von, Orthoamelsäureester als Alkylierungsmittel 91, 258; über Gewinnung von Pikraten des Alkylpyridoniums u. analoger Basen 91, 329; 92, 208; zur Wasserlöslichkeit des Glases 91, 332.
- Walther, R. Frh. von, und K. Demmelmeier, Beiträge zur Kenntnis des Parachlor- u. Parabrommetakresols. II. 92, 107.
- Walther, R. von, u. W. Grieshammer, Beiträge zur Kenntnis der azomatisch-aliphatischen Diaraminverbindungen. (Über Arylazodicyandiamide) 92, 209.
- Walther, R. Frh. von, und W. Zipper, Beiträge zur Kenntnis des Parachlor- u. Parabrommetakresols. I. 91, 364.
- Zipper, W., s. R. Frh. von Walther u. W. Zipper.





Sachregister.

- Acetaldehyd C_2H_4O .
 Acetodinitril $C_2H_3N_2$.
 Acetophenon C_8H_8O .
 Acetylendicarbonsäure $C_2H_2O_4$.
 Additionsprodukte s. Salpetersäure
 u. Pikrinsäure.
 Adipinsäure $C_6H_{10}O_4$.
 Adipinyldiglycin $C_{10}H_{16}O_6N_2$.
 Aldehyde, über Selenaldehyde (L.
 Vanino u. A. Schinner) 91, 116.
 Alkohol, zur Frage der Bildung von
 A. aus Holz (E. Hägglund) 91, 358.
 Alkylierung, o-Ameisensäureester
 als A.-mittel (R. Frh. v. Walther)
 91, 258.
 Alkylpyridonium, über Gewinnung
 von Pikraten des A. u. analoger
 Basen (R. Frh. v. Walther) 91,
 329; Bemerk. hierzu (M. Kohn) 468.
 Aluminium, Versuch zur Darstel-
 lung von Formaldehyd-A. (H.
 Franzen u. L. Hauck) 91, 284.
 Ameisensäure CH_2O_2 .
 o-Ameisensäureester, o-A. als Alky-
 lierungsmittel (R. Frh. v. Wal-
 ther) 91, 258.
 Amidotolyglycin $C_9H_{11}O_3N_2$.
 Aminoacetophenon C_8H_9ON .
 Aminobenzaldehyd C_7H_7ON .
 Aminobenzoessäure $C_7H_5O_2N$.
 Aminodiazooxycarbonamidamin
 $C_7H_7O_2N_4$.
 Aminohydrasine, Versuche zur Dar-
 stellung aliphatischer A. (A. Da-
 rapsky u. H. Spannagel) 92,
 372.
 Aminonaphtol $C_{10}H_9ON$.
 Aminophenol C_6H_7ON .
 Aminophenolcarbonsäuremethyl-
 ester $C_8H_9O_2N$.
 Aminophenole, über die Einwirkung
 der drei isomeren A. auf α -Naphtho-
 chinon (E. Grossmann) 92, 370.
 Aminosuccinimid $C_6H_8O_2N_2$.
 Analyse s. Arsen.
 Anhydro-bisphenacylamin
 $C_{12}H_{16}ON_2$.
 Anile, Nitrate u. Pikrate von A.
 (G. Reddellien) 91, 240.
 Anilin C_6H_7N .
 Anthrachinoncarbonsäure $C_{14}H_8O_4$.
 Antimon, Trennung des Arsens von
 A. (P. Jannasch u. F. Seidel)
 91, 144; über die Verflüchtigung
 des A. als Antimontrichlorid
 durch Reduktion mit Hydrazin-
 salzen 149.
 Antipyrin $C_{11}H_{11}ON$.
 Arsen, über die Bestimmung u.
 Trennung des A. durch einfaches
 Kochen seiner salzsauren Lösung
 bei Gegenwart von Hydrazinsalzen
 u. Kallumbromid (P. Jannasch
 u. F. Seidel) 91, 133; Nachtrag
 161; Trennung der A.-säure von
 der Phosphorsäure u. Wolfram-
 säure 162 u. ff.; A.-bestimmung
 in Mineralien 167; über den Ein-
 fluß der Salzsäurekonzentration
 bei der Verflüchtigung des A.-
 chlorürs 169; Nachtrag (P. Jan-
 nasch) 172.
 Arylazodicyandiamide, über A. (R.
 v. Walther u. W. Griesham-
 mer) 92, 209; Einwirkung von
 Salzs. auf A. 238, 249.
 p-Äthylaminodiazooxybenzol
 s. Äthylanilin.
 p-Äthylaminodiazooxymethylamino-
 benzol s. Äthylanilin.
 Äthylanilin C_8H_9N .
 Äthylchinolinumpikrat $C_{17}H_{14}O_4N_4$.
 Äthylpyridonium s. Pikrinsäure.
 Äthylschwefelsäure $C_2H_5O_4S$.
 Atomgewichtskommission, Jahres-
 bericht der internationalen A. für
 1915 91, 128; für 1916 92, 468.
 Azide s. Hydrazide.
 Azobenzol $C_{12}H_{10}N_2$.
 Azodicyandiamide, über Aryl-A.
 (R. von Walther u. W. Gries-
 hammer) 92, 209; Einwirkung
 von Salzsäure auf Aryl-A. 238,
 240.
 Baryum, Versuche zur Gewinnung
 von Formaldehyd-B. (H. Franzen
 u. L. Hauck) 91, 279.

- Benzaldehyd C_7H_6O .
 Benzamid C_7H_7ON .
 Benzamid C_7H_7ON .
 Benzamid C_7H_7ON .
 Benzimid C_7H_7ON .
 Benzil $C_{14}H_{10}$.
 Benzilmonoxim $C_{14}H_{11}O_2N$.
 Benzocetodinitril $C_9H_9N_2$, s. a. Acetodinitril.
 Benzol C_6H_6 .
 Benzolazocyanamid $C_7H_7N_2$.
 Benzolazodicyandiamid $C_7H_7N_4$.
 Benzolazodicyandiamidin $C_7H_7ON_4$.
 Benzolazomethananil $C_{10}H_{11}N_2$.
 Benzolsulfamid C_7H_7NS .
 Benzoltricarbaminsäuretriäthylester $C_{15}H_{21}O_6N_3$.
 Benzophenon $C_{13}H_{10}O$.
 Benzoxazolcarbonsäuremethyl $C_8H_7O_3N$.
 Benzoylbenzoesäure $C_{14}H_{11}O_3$.
 Benzoyl-*o*-chloramylamin $C_{12}H_{10}ONCl$.
 Benzylbenzoesäure $C_{14}H_{13}O_2$.
 Benzylidenanilindibromid s. Anilin.
 Berichtigung 91, 520.
 Bernsteinsäure $C_8H_8O_4$.
 Bittermandelölgrün, über *p*-Cyan-*u.* *p*-Carboxyl-B. (B. Rasso u. H. Gruber) 91, 341; *p*-Cyanleukomalachitgrün 347; Oxydation der Leukobase zum Carbinol 348; Salze 350; Leukomalachitgrün-*p*-carbonsäure 352; Kaliumsalz 353; Malachitgrün-*p*-carbonsäure 354; Leukohydrat der letzteren 356; färberisches Verhalten der Farbstoffe 357.
 Biuret $C_2H_5O_2N_2$.
 Blei, Trennung des Arsens von Bl. (P. Jannasch u. T. Seidel) 91, 155; Formaldehyd-Bl. (H. Franzen u. L. Hauck) 91, 270.
 Brenzcatechin s. Dioxybenzol.
 Bromierung s. Anilin.
 Brompropylamin C_3H_7NBr .
 Cadaverin s. Pentamethylendiamin.
 Cadmium, Trennung des Arsens von C. (P. Jannasch u. T. Seidel) 91, 159; Formaldehyd-C. (H. Franzen u. L. Hauck) 91, 282.
 Calcium, Formaldehyd-C. (H. Franzen u. L. Hauck) 91, 273.
 Campher $C_{10}H_{16}O$.
 Carbonyl- α -amino- β -naphthol $C_{11}H_7O_2N$.
 Carbonyl- α -Orthoform $C_6H_5O_2N$.
 Carbonylverbindungen, über Nitrate u. Pikrate von C. (G. Reddellien) 91, 235, 239.
 Chinhydrone, über Ch. (W. Siegmund) 92, 342; gemischte Ch. aus Toluchinon, Thymochinon u. Xylochinon u. den drei isomeren Dioxybenzolen 354 ff. aus Benzochinon u. Dioxycarbonsäure 363.
 Chinin $C_{20}H_{24}O_4N_2$.
 Chinin s. Diaminohexahydrobenzol.
 Chinon $C_6H_4O_2$.
 Chlordinitrobenzol $C_6H_4O_2N_2Cl$.
 Cinchonin $C_{19}H_{21}ON_2$.
 Cladonin $C_{20}H_{18}O_5$.
 Cornicularin $C_{20}H_{18}O_5$.
 Cyanamide s. Azodicyandiamide.
p-Cyanbenzaldehyd C_7H_5ON .
 Cyanessigsäure $C_3H_3O_2N$.
 Cyanmethyleurethan $C_6H_9O_2N_2$.
 Cyklohexan C_6H_{12} .
 Cymolindolindollignon $C_{18}H_{17}O_2N$.
 Depside, die Synthese der D. der Gentiansäure (F. Mauthner) 91, 179.
 Diacetylmonoxim $C_8H_{11}O_3N$.
 Diacetyloximhydraton $C_8H_{11}O_4N$.
 Diaminohexahydrobenzol $C_6H_{14}N_2$.
 Diazoaminverbindungen, Beiträge zur Kenntnis der aromatisch-aliphatischen D. (R. von Walther u. W. Grieshammer) 92, 209.
 Dibenzalacetone $C_{17}H_{14}O$.
 Di-*p*-Cl-*m*-kresylcarbonat $C_{18}H_{13}O_2Cl_2$.
 Dihydropyridin C_6H_7N .
 Dimethylaminodiazoxymethylaminobenzol $C_{15}H_{15}ON_3$.
 Dimethylanilinphtalid $C_{17}H_{15}O_2N$.
 Dimethylazäthan $C_4H_9N_2$.
 Dinitril, über die Wechselwirkung von D.en u. Ketonen (E. von Meyer). Darstellung von Abkömmlingen des 1,4-Dihydropyridins 92, 175; neue Dinitrile: Abkömmlinge des Benzoceto-D.s 180; zur Kenntnis der Hydrazinderivate des Aceto-D.s 185; Stickstoffhalogenderivate der D.e 189; N-Arylderivate der D.e 191.
 Dinitrodiphenylaminocarbonsäure $C_{18}H_{13}O_4N_2$.
 Dinitrophenetol $C_8H_9O_3N_2$.
 Dinitrophenylglycin s. Phenylglycin.
 Dioxybenzol $C_6H_4O_2$.
 Diphenyläthylendiamin $C_{14}H_{15}N_2$.

- Diphenyläthylamin $C_{14}H_{18}N$.
 Diphenylchloräthylamin
 $C_{14}H_{14}NCl$.
 Diphenyldihydropyrazin $C_{16}H_{14}N_2$.
 Diphenyloxäthylamin $C_{14}H_{16}ON$.
- Eisen, Versuch zur Darstellung von
 Formaldehyd-E. (H. Fransen u.
 L. Hauck) 91, 284.
 Erythrin s. Erythrit.
 Erythrit $C_4H_{10}O_4$.
 Evernsäure $C_{17}H_{16}O_7$.
 Evernsäure $C_{17}H_{16}O_7$.
- Fahlers s. Mineralien.
 Fette, die Reduktionskatalyse ungesättigter F. u. Fettsäuren durch
 Nickeloxyde (E. Erdmann) 91,
 469.
 Fetthärtung, die katalytische F.
 mittels Nickeloxyden (W. Meigen)
 92, 890.
 Flechten, Beitrag zur Kenntnis der
 Fl. u. ihrer charakteristischen
 Bestandteile (O. Hesse) 92, 425.
 Fluorenon $C_{10}H_6O$.
 Formaldehyd CH_2O .
 Formasylwasserstoff $C_{12}H_{12}N_4$.
 Formose, ein irreführender Bericht
 über F. (O. Loew) 92, 133.
 Formylorthoform $C_3H_5O_2N$.
 Formylphenylhydrazin $C_7H_9ON_2$.
- Gallussäure $C_7H_6O_5$.
 Gentisinsäure $C_7H_6O_5$.
 Glas, zur Wasserlöslichkeit des Gl.
 (E. Frh. v. Walther) 91, 332.
 Glucometaoxycumarin $C_{18}H_{16}O_8$.
 Glucoprotocatechusäure $C_{12}H_{10}O_6$.
 Glucose $C_6H_{12}O_6$.
 Glutarsäure $C_5H_8O_4$.
 Glycin s. Adipinylidiglycin u. Suc-
 cinyldiglycin.
 Glykokoll $C_2H_5O_2N$.
 Glyoxylsäure $C_2H_2O_3$.
 Gold, Trennung des Arsens von G.
 (P. Jannasch u. T. Seidel) 91,
 157.
 Guanidin CH_5N_3 .
 Guanylharnstoff $C_4H_8ON_4$.
 Gyrophorsäure $C_{12}H_{10}O_{14}$.
- Hemimellitssäure $C_8H_6O_7$.
 Hexachlororutheneate s. Ruthenium.
 Hexahydrobenzol s. Diaminohexa-
 hydrobenzol.
 Hexahydrophenylen-1,4-dicarbamin-
 säure $C_8H_{14}O_4N_2$.
- Hexahydroterephthalsäure $C_8H_{10}O_4$.
 Hexamethoxychalkon $C_{21}H_{24}O_7$.
 Hexamethylen s. Cyklohexan.
 Hexamethylentetramin $C_6H_{12}N_4$.
 Hippursäure $C_9H_8O_3N$.
 Holz, zur Frage der Bildung von
 Alkohol aus H. (E. Häggelund)
 91, 858.
 Hydraziaside s. Hydrazihydrazide.
 Hydrazide, H. u. Azide organischer
 Säuren (Th. Curtius). 29. Ab-
 handlung: Hydrazid u. Azid der
 Adipinsäure, Pimelinsäure u.
 trans-Hexahydroterephthalsäure
 91, 1; 30. Abhandlung: Bildung
 von Hydrazihydraziden u. Hydra-
 ziasiden dreibasischer Säuren 89;
 31. Abhandlung: Hydrazide u.
 Azide der Oxalsäure 415; 32. Ab-
 handlung: Hydrazide u. Azide
 der Bernsteinsäure 92, 74.
 Hydrazidbernsteinsäure s. Bern-
 steinsäure.
 Hydrazihydrazide, Bildung von H. u.
 u. Hydraziasiden dreibasischer
 Säuren (Th. Curtius) 91, 39.
 Hydrazine, über die Einwirkung
 von p-Nitrosobasen auf H. (O.
 Fischer) 92, 60.
 Hydrazone, isomere H. der Glyoxyl-
 säure (M. Busch, F. Achter-
 feldt u. R. Seufert) 92, 1.
 Hydrochinon $C_6H_4O_2$; s. a. Dioxy-
 benzol.
 Hydrogenisation s. Nickeloxyd.
- Imidodicarbonsäurediäthylester
 $C_8H_{14}O_4N$.
 Iminopyrazolon $C_6H_6N_2$.
 Isonitrosäthylmethylketazin
 $C_8H_{14}O_2N_2$.
 Isonitrosocyanessigsäure $C_3H_5O_2N_2$.
- Kalkstickstoff, Preisausschreiben
 betreffend Verwendung des K.s
 91, 833.
 Katalysatoren s. Nickel u. Nickel-
 oxyd.
 Ketone, über die Wechselwirkung
 von Dinitrilen u. K.n (E. von
 Meyer) 92, 175.
 Keto-Öl-methylbenzoxazin
 $C_9H_9O_2NCl$.
 Kresol C_6H_5O .
 Kresolkohlensäure $C_8H_8O_3$.
 Kresolsulfonsäure $C_7H_6O_3S$.
 Kresotinsäure $C_8H_8O_3$.
 Kresoryessigsäure $C_9H_{10}O_3$.

- Kresylaldehyd $C_8H_8O_2$.
Küchenabfälle, über Verwertung der K. für Gewinnung von Trockenfutter u. von Fett durch Ausnutzung der abgehenden Hitze der Gasanstalten, sowie anderer industrieller Betriebe (A. Frank) 92, 419.
- Kupfer, Trennung des Arsens von K. (P. Jannasch u. T. Seidel) 91, 152; Formaldehyd-K. (H. Franzén u. L. Hauck) 91, 288.
- Magnesium, Formaldehyd-M. (H. Franzén u. L. Hauck) 91, 280.
- Malachitgrün s. Bittermandelölgrün.
- Methenyldiphenylhydrazidin $C_{12}H_{12}N_2$.
- Methylantracen $C_{14}H_{10}$.
- Mimetit s. Mineralien.
- Mineralien, Arsenbestimmung in M. (P. Jannasch u. T. Seidel) 91, 167.
- Mispickel s. Mineralien.
- Molybdänsäure, Trennung d. Arsensäure von der M. (P. Jannasch u. Seidel) 91, 168.
- Naphtalinindolindigo $C_{18}H_{11}O_2N$.
- Naphtochinon $C_{10}H_6O_2$.
- Naphtolsulfid $C_{10}H_7O_2S$.
- Natrium, Versuche zur Darstellung von Formaldehyd-N. (H. Franzén u. L. Hauck) 91, 284.
- Natriumsilikatlösungen, die angebliche Bildung von Persilikat bei der Einwirkung von Luft auf N. (H. Ditz) 92, 412.
- Nickel, die Ölhärtung ohne Überdruck unter Verwendung von N. u. seinen Verbindungen als Katalysatoren (W. Siegmund u. W. Suida) 91, 442.
- Nickeloxyd, die Reduktionskatalyse ungesättigter Fette u. Fettsäuren durch N. (E. Erdmann) 91, 469; Hydrogenisation durch N. u. durch Nickelmetall 476; Hydrogenisationsversuche ohne Nickelbildung 482; Nickelbildung aus besonderen Ursachen 486; Zusammensetzung des Katalysators 488; elektrischer Widerstand 492; das spezifische Gewicht 496; die Nickelcarbonylreaktion 497; theoretische Betrachtung 503; die katalytische Fetthärtung mittels N.en (W. Meigen) 92, 390.
- Nitrile, zur Kenntnis der dimolekularen N. (E. von Meyer) 92, 174, 180, 185, 189, 191.
- Nitrocyanessigsäure $C_2H_3O_2N_2$.
- „ α -Nitrophtalsäure“ s. Phtalsäure.
- Nitrosobasen, über die Einwirkung von p-N. auf Hydrazine (O. Fischer) 92, 60.
- Nitrosodimethylanilin C_6H_7ON .
- Nitrotyrol $C_8H_9O_2N$.
- Nitrotolunitril s. Tolunitril.
- Nitrotoluylsäuren s. Toluylsäure.
- Nitrotolylglycin $C_8H_9O_2N_2$.
- Ölhärtung, die Ö. ohne Überdruck unter Verwendung von Nickel u. seinen Verbindungen als Katalysatoren (W. Siegmund u. W. Suida) 91, 442. S. a. Nickeloxyde.
- Orcin $C_7H_8O_2$.
- Orthoform s. o-Aminophenolcarbonsäuremethylester.
- Oxalsäure $C_2H_2O_4$.
- Oxalyl-bis-Orthoform $C_{10}H_{10}O_6N_2$.
- Oxaminsäure $C_7H_7O_2N$.
- Oxybenzoesäure $C_7H_6O_3$.
- Oxydhydrochinoxalin $C_8H_8ON_2$.
- Oxydihydrochinoxalin $C_8H_8O_2N_2$.
- Oxynaphtoesäure $C_{11}H_8O_2$.
- Pentachlororutheniate s. Ruthenium.
- Pentamethoxychalkon $C_{22}H_{20}O_5$.
- Pentamethyldiamin $C_5H_{12}N_2$.
- Pentamethyldicarbaminsäure $C_7H_{12}O_2N_2$.
- Persilikat s. Natriumsilikatlösungen.
- Petroläther, Oxydation von P. zu Adipinsäure (Th. Curtius) 91, 4.
- Phenanthrenchinon $C_{14}H_8O_2$.
- Phenol, Beitrag zur Oxydation phenolartiger Substanzen (A. Jolles) 92, 202.
- Phenylcyanmethylketon C_9H_9ON .
- Phenylglycin $C_8H_9O_2N$.
- Phenyliminoisoxazolone $C_9H_8ON_2$.
- Phosphorsäure, Trennung d. Arsensäure von der Ph. (P. Jannasch u. T. Seidel) 91, 162.
- Phtalo-bis-Orthoform $C_{22}H_{18}O_7N_2$.
- Phtalsäure $C_8H_6O_4$.
- Phtalsäureanhydrid $C_8H_4O_3$.
- Physodylsäure $C_{22}H_{22}O_4$.
- Pikrinsäure $C_7H_5O_7N_3$.
- Pimelinsäure $C_7H_{12}O_4$.
- Propionsäure $C_3H_6O_2$.
- Protokatechusäure $C_7H_6O_4$.

- Proto-*a*-lichesterinsäure $C_{18}H_{30}O_8$.
 Proustite s. Mineralien.
 Putrescin s. Tetramethyldiamin.
 Pyrazolhydrasidcarbonsäure
 $C_6H_8O_4N_4$.
 Pyrazolintriamin $C_4H_6N_4$.
 Pyrazolin-3,4,5-tricarbonsäure
 $C_6H_8O_4N_4$.
 Pyrazoltricarbonsäure $C_6H_8O_4N_4$.
 Quecksilber, Trennung des Arsens
 von Qu. (P. Jannasch und T.
 Seidel) 91, 150.
 Reduktionskatalyse s. Nickel und
 Nickeloxyd.
 Resorcin s. Dioxybenzol.
 Resorecylsäure $C_7H_8O_4$.
 Ruthenium, Chlorosalze des R.s (A.
 Guthier u. F. Kraus) 91, 108;
 über Pentachlororutheniate orga-
 nischer Ammoniumverbindungen
 108; Hexachlororutheniate orga-
 nischer Ammoniumverbindungen
 108.
 Rutheniate s. Ruthenium.
 Salpetersäure, über Additionspro-
 dukte der S. an ungesättigte orga-
 nische Verbindungen (G. Red-
 delien) 91, 218; Nitrate von
 Carbonylverbindungen 235; Ni-
 trate von Anilin 240; Nitrat von
 Azobenzol 241.
 Schmelzpunkt, Apparat zur Bestim-
 mung von Sch.en bei Tempera-
 turen oberhalb 270° (P. Kass-
 feld) 92, 467.
 Sebacinsäure $C_{18}H_{36}O_2$.
 Selenaldehyd, über S. (L. Vanino
 u. A. Schinner) 91, 116; Seleno-
 formaldehyd 121; Selenoacetalde-
 hyd 122; Selenbenzaldehyde 124 ff.
 Silber, Trennung des Arsens von
 S. (P. Jannasch u. T. Seidel)
 91, 152.
 Solorinol $C_{24}H_{40}O_7$.
 Solorinsäure $C_{24}H_{40}O_8$.
 Solorol $C_{15}H_{24}O_4$.
 Solorsäure $C_{28}H_{48}O_{14}$.
 Stilben $C_{14}H_{12}$.
 Strontium, Formaldehyd-Str. (H.
 Franzen u. L. Hauck) 91, 278.
 Succinamidhydrasid $C_4H_6O_4N_2$.
 Succinamidsäure $C_4H_6O_4N_2$.
 Succinazidsäure $C_4H_6O_4N_2$.
 Succindihydrasid $C_4H_6O_4N_2$.
 Succinhydrasidsäure $C_4H_6O_4N_2$.
 Succinimid $C_4H_6O_2N_2$.
 Succinyldiglycin $C_6H_{10}O_6N_2$.
 Syringaaldehyd $C_9H_{10}O_4$.
 Syringassäure $C_9H_{10}O_6$.
 Tetramethyldiamin $C_4H_{12}N_2$.
 Tetramethylen-dicarbaminsäure
 $C_4H_{12}O_4N_2$.
 Thomasmehl, über die Ursache der
 mitunter beobachteten Rotfärbung
 des Schwefelsäureaufschlusses von
 Th.en (H. Ditz) 91, 507.
 Thymochinon $C_{10}H_{12}O_2$.
 Toluacetodinitril s. Acetodinitril.
 Toluchinon $C_8H_8O_2$.
 Tolunitril C_8H_7N .
 Toluazodicyandiamid $C_8H_{10}N_6$.
 Toluylsäure $C_8H_8O_2$.
 Trihydrasid s. Pyrazoltricarbon-
 säure, Pyrazoltricarbonsäure, Tri-
 mesinsäure.
 Trimesinsäure $C_6H_8O_6$.
 Trimethoxyphenyläthylcarbinol
 $C_{11}H_{18}O_4$.
 Trimethoxyphenylmethylcarbinol
 $C_{11}H_{16}O_4$.
 Trimethylgallussaldehyd, zur Kennt-
 nis des T.s (F. Mauthner) 92,
 194.
 Triphenylmethanfarbstoffe s. Bitter-
 mandelölgrün.
 Vanadinsäure, Trennung der Arsen-
 säure von der V. (P. Jannasch
 u. T. Seidel) 91, 168.
 Vanillinsäure $C_8H_8O_4$.
 Verzuckerung s. Holz.
 Wismut, Trennung des Arsens von
 W. (P. Jannasch u. T. Seidel)
 91, 158.
 Wolframsäure, Trennung des Arsens
 von der W. (P. Jannasch u. T.
 Seidel) 91, 164.
 Xylochinon $C_8H_8O_2$.
 Zimtaldehyd C_9H_8O .
 Zimtsäure $C_9H_8O_2$.
 Zink, Formaldehyd-Z. (H. Franzen
 u. L. Hauck) 91, 282.
 Zinn, Trennung des Arsens von Z.
 (P. Jannasch u. T. Seidel) 91,
 160.



Formelregister.

C₁-Gruppe.

- CH₂O** Formaldehyd, Seleno-F. (L. Vanino u. A. Schinner) 91, 121; über F.-salze (H. Fransen u. L. Hauck) 91, 261.
CH₃O Ameisensäure, A. u. *α*-Orthoform (E. von Meyer) 92, 264; A. u. *β*-Orthoform 265.
CH₅N Guanidin, *p*- u. *m*-Tolyleyan-G. (R. von Walther u. W. Grieshammer) 92, 251; *p*-Chlor- u. *p*-Bromphenyleyan-G. 251.

C₂-Gruppe.

- C₂H₂O** Glyoxylsäure, isomere Hydrazone der Gl. (M. Busch, F. Achterfeldt u. R. Seufert) 92, 1; die beiden Phenylhydrazone der Gl. 11; Salze derselben 14; *aa*. u. *vic*. *m*-Xylylhydrazon der Gl. 16; *ps*-Cumylhydrazon der Gl. 18; *o*-Chlor-, *o*-, *m*- u. *p*-Brom-, *o*- u. *p*-Jodphenylhydrazon der Gl. 19 ff.; Methyl- u. Äthylphenylhydrazon der Gl. 23; Semicarbazon der Gl. 24; isomere Hydrazone des Methylesters der Gl. 25 ff.; Umlagerungen der Hydrazon-Gl. ester 30; Verhalten der Gl.-Hydrazone u. ihrer Ester gegen salpetrige Säure 35; Anlagerung von Phenylcyanat 37; Formazylwasserstoff aus Phenylhydrazon-Gl. u. Phenylhydrazin 39.
C₂H₃O Oxalsäure, Hydrazide u. Azide der O. (Th. Curtius) 91, 415; Übersicht 420; Hydrazinsalze der O. 428; Äthylester der Hydrazino-O. 431; Äthylester der Benzalhydrazino-O. 438; salzsaurer Äthylester der Hydrazino-O. 438; Äthylester der Azido-O. 434; Überführung des letzteren in Imidodicarbonsäurediäthylester 434; Diäthylester der Hydrazidi-O. 435; Hydrazidi-O. 437; Dihydrazid der letzteren 439; Dihydrazid der Dibenzalhydrazidi-O. 440; Diazid der Hydrazidi-O. 440; Überführung des letzteren in Hydrazidiurethan 441; O. bzw. Oxalester u. Orthoform (E. von Meyer) 92, 267.
C₂H₄O Acetaldehyd, Selen-A. (L. Vanino u. A. Schinner) 91, 122.

— 2 III —

- C₂H₅O₂N** Ozaminsäure, Hydrazid der Diacetyl-O. (Th. Curtius) 91, 425; Hydrazid der Benzoyl-O. 425; Azid der O. 426; Überführung des Azids in Allophansäureäthylester 427; in Harnstoff 428; in asymm. Phenylbiuret u. *p*-Tolylbiuret 428, 429; Phenylhydrazid der O. 429; Hydrazidoxamid 430.
C₂H₅O₃N Glykokoll, Hippursäure aus Benzazid u. Gl. (Th. Curtius) 91, 15; Gl. u. Pimelinsäurediazid 21.
C₂H₅O₄N Biuret, Phenylmethylmercapto-B. (R. von Walther u. W. Grieshammer) 92, 249.
C₂H₅ON Guanylarnstoff, Darstellung von *p*-Chlorphenyl-G. (R. von Walther u. W. Grieshammer) 92, 238; Chlorphenylacetyl-G. 240; Phenyl-G. 240; *p*-Tolyl-G. 241; *o*- u. *m*-Tolyl-G. 242; *p*-Bromphenyl-G. 243; *o*-Carbonsäure des Phenyl-G. 243; Versuche zur Synthese des Phenyl-G. 245.

$C_2H_4O_8$ Äthylschwefelsäure, Diammoniumsalz der Ä. (Th. Curtius) 92, 101.

C₂-Gruppe.

C_6H_5N , Iminopyrazolon, 1-Phenyl-4-o-, p- u. m-Chlorphenyl-2-I. (E. von Meyer) 92, 181ff.; Äthoxyderivat 184.

$C_3H_5O_2$, Propionsäure, Darstellung von Adipinsäure aus β -Jod-Pr. (Th. Curtius) 91, 4.

C_8H_7N , Pyrazolin-3,4,5-triamin, salzsaures P. (Th. Curtius) 91, 58; Tripikrat 60; Versuche, aus dem Pikrat die freie Base, bzw. reines Hydrochlorid darzustellen 62; Diazotierung des P.s u. Farbstoffbildung der diazotierten Lösung mit Resorcin u. β -Naphthol 68.

— 3 III —

$C_2H_3O_3N$, Isonitrosocyanessigsäure, das Hydrazid der I. (A. Darapsky u. D. Hillers) 92, 816; Diammoniumsalz des Methylesters der I. 816; Diammoniumsalz des Hydrazids der I. 817; Hydrazid der I. 818; Hydrazid der Benzal-I. 819; der Aceton-I. 820; Azid d. I. 821; Anilid der I. 821.

$C_2H_3O_4N$, Nitrocyanessigsäure, das Hydrazid der N. (A. Darapsky u. D. Hillers) 92, 828; Kaliumsalz des Methylesters der N. 828; Methylester der N. 825; Diammoniumsalz des Esters 826; Diammoniumsalz des Nitrocyanacethydrazids 826; Kaliumsalz des Hydrazids 828; das freie Hydrazid 829; weißes und rotes Diammoniumsalz 832, 833; weißes u. rotes Ammoniumsalz 834, 835; Hydrazid der Benzal-N. 835; Azid der N. 836; Anilinsalz 837; Azid u. Alkohol 838; Zersetzung des Azids 839.

$C_2H_3O_5N$, Cyanessigsäure, über das Hydrazid der C., Isonitroso- u. Nitro-C. (A. Darapsky u. D. Hillers) 92, 297; das Hydrazid der C. 818; Azid der C. 818; das Hydrazid der Isonitroso-C. 816; das Hydrazid der Nitro-C. 828.

C_2H_4NBr β -Brompropylamin, β -Br.-bromhydrat u. Hydrazin (A. Darapsky u. H. Spannagel) 92, 292.

C₂-Gruppe.

$C_2H_2O_4$, Acetylendicarbonsäure, Darst. des Methylesters u. Äthylesters der A. (Th. Curtius) 91, 66, 67; Überführung der Ester in Pyrazol-3,4,5-tricarbonsäureester 67.

$C_2H_2O_5$, Bernsteinsäure, Hydrazide und Azide der B. (Th. Curtius) 92, 74; Darst. von B.-monoäthylester 82; Einwirkung von Hydrazinhydrat auf den Ester 88; Hydrazid-B. 96; deren Diäthylester 97.

$C_2H_2N_2$, Acetodinitril, Wechselwirkung von A., Benzo-A. u. Tolu-A. u. Ketonen (E. von Meyer) 92, 175; zur Kenntnis der Hydrazinderivate des A.s 185; Jod-A. 189; N-Phenylbenzo-A. 191; N-Phenyl-p-tolu-A. 191; p-Dimethylaminophenyl-A. 192; N-p-Methoxyphenyl-A. 192; Isonitrosoderivat d. letzteren 193. Dimethylazisthan, Bildung von D. (A. Darapsky u. H. Spannagel) 92, 287.

$C_2H_2O_6$, Erythrit, über Vorkommen des E.s u. Erythrins in Flechten (O. Hesse) 92, 425.

$C_2H_4N_2$, Tetramethyldiamin, salzsaures T. (Th. Curtius) 92, 11.

— 4 III —

$C_2H_3O_3N$, Succinimid, Einwirkung von Hydrazinhydrat auf S. (Th. Curtius) 92, 82; N-Amino-S. 102; Umwandlung desselben in S. 103.

- $C_4H_4O_2N_2$ Succinazidssäure, Darstell. der S. (Th. Curtius) 91, 91, 92; Urethan aus S. u. Äthylalkohol 93.
- $C_4H_5O_2N_2$ N-Aminosuccinimid (Th. Curtius) 92, 102; salzs. Salz 103; Umwandlung in Succinimid 103; in Succindihydrazid 103; Benzal-N.A. 104; Diacetyl-N.A. 104; N.A. aus Succindihydrazid 105.
- $C_4H_5O_2N$ Diacetylmonoxim, D. u. Hydrazin (A. Darapsky u. H. Spannagel) 92, 288; Hydrazon 284.
- $C_4H_5O_2N$ Succinamidssäure, Einwirkung von Hydrazinhydrat auf S. (Th. Curtius) 92, 82; Diammoniumsalz der S. 85.
- $C_4H_5O_2N_2$ Succinhydrazidssäure, Diammoniumsalz der S. (Th. Curtius) 92, 88; Ammoniumsalz der S. 86; Benzal-S. 87, 88; o-Oxybenzal-S. 89; m-Nitrobenzal-S. 90; Aceton-S. 90; Benzoyl-S. 90.
- $C_4H_5ON_2$ Diacetyloximhydrazon (A. Darapsky u. H. Spannagel) 92, 284; o-Oxybenzal-D. 285; D. u. Benzoylchlorid 285; D. u. Phenylsenföl 286; Dihydrazon 286; Dibenzal- u. Di-o-oxybenzalderivat des Dihydrasons 288.
- $C_4H_5O_2N_2$ Succinamidhydrazid, Darstell. von S. (Th. Curtius) 92, 89; salzs. S. 100; Benzal-S. 100; Benzoyl-S. 101.
- $C_4H_5O_2N_2$ Succindihydrazid, Bildung des S.s (Th. Curtius) 92, 84, 98, 99; Dibenzal-S. 85; Umwandlung des N-Aminosuccinimids in S. 103; N-Aminosuccinimid aus S. 105; Brom u. S. 105; Jod u. S. 106.

C₅-Gruppe.

- C_5H_7N Dihydropyridin, Darstellung von Abkömmlingen des 1,4-D.s durch Wechselwirkung von Dinitrilen u. Ketonen (E. von Meyer) 92, 175; Oxydation der D.s 179; 2,6-Di-o-, -p- u. -m-Chlorphenyl-4-phenyl-3,5-dicyan-1,4-D. 181 ff.; 2,6-Diäthoxyphenyl-3,5-dicyan-4-phenyl-1,4-D. 184.
- $C_5H_5O_2$ Glutarsäure, Diäthylester der Gl. u. Hydrazinhydrat (Th. Curtius) 92, 104.
- $C_5H_{14}N_2$ Pentamethylen-diamin, salzsaures P. (Th. Curtius) 91, 20.

-- 5 III --

- $C_5H_5O_2N_2$ Cyanmethylurethan (A. Darapsky u. D. Hillers) 92, 314; Hydrolyse von C. 315; Isonitroso-C. 322; Hydrolyse des letzteren 322.

C₆-Gruppe.

- C_6H_6 Benzol, über die Konstitution des B.s (G. Reddellien) 91, 225.
- C_6H_{12} Cyklohexan, über einige höhere Homologe des C.s (O. M. Halse) 92, 40.

-- 6 II --

- $C_6H_2O_2$ Chinon, Dichlorid des 1-Chlormethyl-2,4,5-trichlor-Ch.s (R. Frh. von Walther u. W. Zipper) 91, 371; Dichlorid des 1-Methyl-2,4,5-trichlor-Ch.s 373; Einwirkung von gechlorten Ch.en auf Hydrochinon (W. Siegmund) 92, 360; Ch. u. Gentisinsäure 363; Ch. und β-Resorcylsäure 363; Ch. und Protocatechusäure 364; Ch. u. Orcin 365; Ch. u. Gallussäure 366; Ch. u. gallussaures Äthyl 367.

- C₆H₆O₂** Dioxybenzol, gemischte Chinhydrone aus Toluchinon u. den drei isomeren D.en (W. Siegmund) 92, 354; aus Thymochinon u. den drei isomeren D.en 355; aus Xylochinon u. Dioxybenzolen 357.
Hydrochinon, Einwirkung von gechlorten Chinonen auf H. (W. Siegmund) 92, 360.
- C₆H₅N** Anilin, über die Bromierung von A. (H. Franzen und A. Henglein) 91, 245; Dibromid des Benzyliden-A.s 251; Hydrobromid des Benzyliden-p-brom-A.s 251; Benzyliden-p-brom-A.s 252; p-Brom-A.s 253; Dibromid des Benzyliden-p-brom-A.s 253; Hydrobromid des Benzyliden-2,4-dibrom-A.s 254; 2,4-Dibrom-A.s 255; Benzyliden-2,4-dibrom-A.s 256; Dibromid des Benzyliden-2,4-dibrom-A.s 256; 2,4,6-Tribrom-A.s 257.
- C₆H₁₀O₂** Adipinsäure, Hydrazid u. Azid der A. (Th. Curtius) 91, 1; A.-dihydrazid 2; Darstellung von A. aus Petroläther 4; aus β-Jodpropionsäure 4; Darstellung von Diäthylester der A. 4; Überführung des letzteren in Dihydrazid 4; salzsaures A.-dihydrazid 5; Dibenzal-A.-dihydrazid 6; Di-o-oxybenzal-A.-dihydrazid 6; Dicinnamyliden-A.-dihydrazid 6; Diaceton-A.-dihydrazid 7; Diacetessigester-A.-dihydrazid 7; Dibenzoyl-A.-dihydrazid 7; sekundäres A.-hydrazid 8; A.-diazid 8; A.-dianilid 9; A.-di-p-toluidid 10.
- C₆H₁₁O₆** Glucose, Penta (8,8-Dimethoxybenzoyl-p-oxybenzoyl)-Gl. (F. Mauthner) 91, 189.
- C₆H₁₁N₄** Hexamethylentetramin, p-Cl-m-Kresotinsäure-H. (R. Frh. v. Walther u. W. Zipper) 91, 337.
- C₆H₁₄N₂** Diaminohexahydrobenzol, Darst. des trans-1,4-D. (Th. Curtius) 91, 36; salzsaures trans-1,4-D. 34; Salze 35; Diacetyl- u. Dibenzoylderivat 36; Versuch zur Gewinnung von trans-Chinit aus trans-1,4-D. 38.

— 6 III —

- C₆H₃O₂N₃** Pikrinsäure, über Additionsprodukte der P. an ungesättigte organische Verbindungen (G. Reddellien) 91, 218; Pikrate von Carbonylverbindungen 239; Pikrate von Anilen 240; Pikrat von Azobenzol 242; Äthyläther der P. (R. Frh. v. Walther) 91, 258; Überführung des Äthers in Äthylpyridonumpikrat 329; Bemerkung hierzu (M. Kohn) 468; über Gewinnung von Pikraten des Äthylpyridoniums (R. Frh. v. Walther) 92, 208.
- C₆H₄O₂N₄**
C₆H₅O₂N₄ Pyrazolhydrazicarbonsäure (Th. Curtius) 91, 82.
Pyrazol-3,4,5-tricarbonsäure, Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Ester der P. (Th. Curtius) 91, 66; Darstellung des Trimethyl u. Triäthylesters der P. 67; Triamid der P. 68; Trihydrazid der P. 68; Tribenzalderivat des Trihydrazids 69; Tri-o-oxybenzalderivat 70; Tri-m-nitrobenzalderivat 70; Tricinnamylidenderivat 71; Triazid der P. 72; Trianilid der P. 73; Triazid u. Äthylalkohol 73; Versuche, aus dem Urethan das Triamin darzustellen 74; Hydrazihydrazid der P. 75; salzsaures P.-hydrazihydrazid 76; zweifach saures Diammoniumsalz der P. 79; Baryumsalz des P.-hydrazihydrazids 80; Benzal-P.-hydrazihydrazid 80; Hydraziazid der P. 81; das letztere u. Wasser 82; u. Alkohol 83.
- C₆H₆O₂N₄** Pyrazolin-3,4,5-tricarbonsäure, Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Ester der P. (Th. Curtius) 91, 47; Triäthylester der P. 47; Trihydrazid der P. 49, 56; Salze des

- letzteren 51; Tribenzalderivat des Trihydrazids 53; Tri-p-nitrobenzalderivat 53; Tri-o-oxybenzalderivat 53; Trivanilalderivat 54; Triperonalderivat 54; Tricinnamylidenderivat 54; Trifurfuralderivat 55; Triaceton- u. Triacetylderivat 55; Trianilid der P. 57; Tri-p-toluidid 57; Triäthylester der Tricarbaminsäure 57; Nebenprodukt bei der Darstellung des Trihydrazids u. Triazids 63 u. 64; Einwirkung von Salzsäure auf das aus P-ester u. Hydrazinhydrat in der Wärme entstehende Produkt 85.
- C₈H₉ON** o-Aminopheuol, über Abkömmlinge des o-A. (E. v. Meyer) 92, 255; Carbonyl-o-A. 256; Benzoyl-, Carboxäthyl-, Phenyl-carbamino- u. Nitroderivat des Carbonyl-A.s 257.
- C₈H₁₁O₂N** Imidodicarbonyldiäthylester, Darstellung des Is aus Azidooxaläureäthylester (Th. Curtius) 91, 484.
- C₈H₁₃O₂N** Tetramethyldicarbaminsäure, Äthylester der T. (Th. Curtius) 91, 10.

- 6 IV -

- C₈H₈O₂N₂Cl** Chlordinitrobenzol, über die Einwirkung von 1,2,4-Chl. auf p- u. m-Aminobenzoesäure (B. Linke) 91, 202.
- C₈H₈O₂NS** Benzolsulfamid, Bildung von B. (Th. Curtius) 92, 95.

C₇-Gruppe.

- C₇H₆O** Benzaldehyd. α -Selen-B. (L. Vanino u. A. Schinner) 91, 124; β -Selen-B. 125; γ -Selen-B. 126; B-nitrat (G. Reddelien) 91, 235; B-pikrat 239; Methenyldiphenylhydrazidin u. B. (M. Busch u. W. Dietz) 91, 323; p-Cyan-B. aus p-Amino-B. (B. Rasso u. H. Gruber) 91, 343.
- C₇H₆O₂** Toluchinon, 2,4,6-Trichlor-T. (R. Frh. v. Walther u. W. Zipper) 91, 871; gemischte Chinhydrone aus T. u. den drei isomeren Dioxybenzolen (W. Siegmund) 92, 354; T. u. Tolhydrochinon 359.
- C₇H₆O₃** Oxybenzoesäure, 3,6-Dimethoxybenzoyl-p-O. (F. Mauthner) 91, 182; Methylester 183; 3,6-Dimethoxybenzoyl-m-O. 184; Methylester 185; Chlorid der 3,6-Dimethoxybenzoyl-p-O. 188. Salicylsäure, 8-1-methyl-6-Cl-phenylester (R. Frh. v. Walther u. W. Zipper) 91, 390.
- C₇H₆O₄** Resorecylsäure, Chinon u. β -R. (W. Siegmund) 92, 368. Protocatechusäure, Chinon u. Pr. (W. Siegmund) 92, 364.
- C₇H₆O₅** Gallussäure, Chinon u. G. (W. Siegmund) 92, 366; Chinon u. gallussaures Äthyl 367.
- C₇H₆N₂** Benzolazocyanamid (1-Phenyl-2-cyantriazin) (R. von Walther u. W. Grieshammer) 92, 254.
- C₇H₆O₆** Gentisinsäure, Synthese der Depside der G. (F. Mauthner) 91, 170; 3,6-Dimethoxybenzoylmonomethyl-G. 187.
- C₇H₆O** Kresol, Beiträge zur Kenntnis des Parachlor- u. Parabrommeta-K.s I. (R. Frh. v. Walther u. W. Zipper) 91, 364; p-Chlor-m-K. 367; 2,4,6-Trichlor-m-K. 370; 4,6-Dichlor-m-K. 374; p-Brom-m-K. 376; Benzoyl-p-Brom-m-K. 377; 4-Brom-6-chlor-m-K. 378; 2,4-Dibrom-6-chlor-m-K. 378; Überführung des p-Chlor-m-K. in p-Chlor-m-kresotinsäure 379, 380; 4-Nitro-6-Cl-m-K. 411; 2,4-Dinitro-p-Cl-m-K. 413; Salze 413; Amido-6-Cl-m-K. 414. II. (R. Frh. v. Walther u. K. Demmelmeier) 92, 107; p-Cl-m-Kr.-sulfonsäure 107; Methyl- u. Äthylester der p-Cl-m-Kr.-kohlenensäure 115;

- Mononitro-p-Br-m-Kr. 122; Dinitro-p-Br-m-Kr. 123; Amino-p-Br-m-Kr. 124.
 $C_7H_5O_2$
 $C_7H_4O_2$ Orcin, Obinon u. Orcin (W. Siegmund) 92, 365.
 Pinellinsäure, Hydrazid u. Azid der P. (Th. Curtius) 91, 1, 16; P.-dihydrazid 16; Dibenzal-P.-dihydrazid 17; Di-o-oxylbenzal-P.-dihydrazid 17; Diaceton-P.-dihydrazid 18; Dibenzoyl-P.-dihydrazid 18; Versuche zur Darstellung von sekundärem P.-hydrazid 18; P.-diazid 19; P.-di-p-toluidid 19; P.-diazid u. Glykokoll 21.

- 7 III -

- C_7H_5ON Benzoesäure, Hippursäure aus B. u. Glykokoll (Th. Curtius) 91, 15.
 C_7H_5ON Aminobenzaldehyd, p-Cyanbenzaldehyd aus p-A. (B. Bassow u. H. Gruber) 91, 348.
 $C_7H_5O_2N$ Benzamid, 3,6-Dimethoxy-B. (F. Mauthner) 91, 180.
 $C_7H_5O_2N$ Aminobenzoessäure über die Einwirkung von 1,2,4-Chlor-dinitrobenzol auf p- u. m-A. (B. Linke) 91, 202.
 C_7H_5ON Formylphenylhydrazin, Darst. von Methenyldiphenylhydrazin aus F. u. Anilin (M. Busch u. W. Diets) 91, 329.
 $C_7H_5O_2S$ Kresolsulfonsäure, p-Cl-m-Kr. (R. Frh. v. Walther u. K. Demmelmeyer) 92, 107; Salze 112; p-Br-m-Kr. 125.
 $C_7H_5O_2N$ p-Aminodiazooxycarbonamidamin (O. Fischer) 92, 78; p-Dimethyl-A. 72.
 $C_7H_5O_2N$ Pentamethylendicarbonsäure, Äthylester der P. (Th. Curtius) 91, 20.

O₂-Gruppe.

- $C_8H_5O_2$
 $C_8H_4O_2$ Phthalsäureanhydrid, Pht. u. Orthoform (E. v. Meyer) 92, 269.
 Phthalsäure, Hydrazid der o-Amino-Pht. (Th. Curtius) 91, 97; Hydrolyse des Hydrazids 99; Darstellung der m-Nitro-o-Pht. (M. Mayer) 92, 150; Herstellung der 1,2,3-Nitro-Pht. („ α -Nitro-pht.“) durch Oxydation der Nitrotoluylsäure 165; vic. Methyl-o-Pht. 169.
 C_8H_7N Tolunitril, Herstellung des Nitro-T.s 1,2,5 (M. Mayer) 92, 141; Reduktion des letzteren 146; Oxydation dess. 148; Herstellung des Nitro-T.s 1,2,3 151; Beziehungen zwischen Farbe u. Konstitution der Nitro-T.s 155.
 C_8H_5O
 $C_8H_4O_2$ Acetophenon, A.-nitrat (G. Reddelien) 91, 286; A.-pikrat 289.
 Kresylaldehyd, p-Cl-m-Kr. (R. Frh. v. Walther u. K. Demmelmeyer) 92, 121; p-Br-m-Kr. 131.
 Toluylsäure, über einige Nitroderivate der o-T. (M. Mayer) 92, 137; Herstellung der Nitro-T. 1,2,5 144; Herstellung der Nitro-T. 1,2,3 156; Salze derselben 160; Ester 163; Oxydation der Nitro-T. u. Herstellung der 1,2,3-Nitro-phthalsäure 165; Reduktion der Nitro-T. 1,2,3 166; Oxy-T. 168; Tautomerie der Nitro-T. 1,2,3 170.
 Xylochinon, gemischte Chinhydrone aus den drei isomeren X.en u. den Dioxybenzolen (W. Siegmund) 92, 357; p-X. u. p-Xylohydrochinon 359.
 $C_8H_5O_2$ Kresotinsäure, p-Chlor-m-Kr. (R. Frh. v. Walther u. W. Zipper) 91, 379; Herstellung aus p-Cl-m-Kresol 380; Darstellung der p-Cl-m-Kr. durch Chlorierung der m-Kr. 382; Methylester u. Salze der p-Cl-m-Kr. 384; p-Cl-m-Kr.-Hexamethylentetramin 387; Verbindung der p-Cl-m-Kr. mit Antipyrin 387; mit Chinin 387; mit Cinchonin 388; p-Brom-m-Kr. 388; Methylester der p-Cl-m-Kr. 389; Äthylester 390;

- Propylester 391; Methyläther des Methylsters der p-Cl-m-Kr. 392; Methylster der Methoxy-p-Br-m-Kr. 392; Methylster der p-Br-m-Kr. 393; Äthoxy-p-Cl-m-Kr.-methylster 394; Propyloxy- u. Isopropyloxy-p-Cl-m-Kr.-methylster 394; Butyloxy- u. Isobutyloxy-p-Cl-m-Kr.-methylster 395; Methoxy- u. Äthoxy-p-Cl-m-Kr. 396; Propyloxy- u. Isopropyloxy-p-Cl-m-Kr. 398; Butyloxy- u. Isobutyloxy-p-Cl-m-Kr. 398, 399; Isoamyloxy-p-Cl-m-Kr. 399; p-Cl-m-Kr.-1-methyl-6-Cl-phenylester 400; p-Cl-m-Kr.-phenylester 400, 409; β -Naphthol-ester 401; Acetyl-p-Cl-m-Kr. 404; Acetyl-p-Br-m-Kr. 405; p-Cl-m-Kr.-chlorid 405, 408; p-Cl-m-Kr.-amid 409; Anilid 410; p-Cl-m-Kr.-p-phenetidid 411; p-Cl-m-Kr. (E. Frh. v. Walther u. Demmelmeyer) 92, 114.
- Kresolkohlensäure, Methyl- u. Äthylester der p-Cl-m-Kr. (E. Frh. v. Walther u. K. Demmelmeyer) 92, 115.
- C₈H₈O₄** Vanillinsäure, 3,6-Dimethoxybenzoyl-V. (F. Mauthner) 91, 183; Methylster 184.
- C₈H₈N₂** Benzolazodicyandiamid (1-Phenyltriazin-2-cyanamidimidmethan) (R. von Walther u. W. Grieshammer) 92, 219; Salze 222; Methylster 222; Benzylster 223; p-Nitrobenzylster 223; p-Chlor-B. 230; Methyl- u. Benzylster 231; Reduktion des p-Chlor-B. 232; p-Brom-B. 224; Methyl- u. Benzylster 235; o-Carbonsäure des B.s 235; Salze 237; Überführung des B.s in Guanylharnstoffe 238 ff.
- C₈H₁₁N** Äthylanilin, Einwirkung von p-Nitrosomono-Ä. auf Phenylhydrazin in essigs. Lösung. Bildung von p-Äthylamindiazoaminooxybenzol (O. Fischer) 92, 68; Einwirkung von p-Nitrosomono-Ä. auf α -Methylphenylhydrazin. Bildung von p-Äthylamindiazooxymethylaminbenzol 65.
- C₈H₁₁O₄** Hexahydroterephthalsäure, Hydrazid u. Azid der trans-H.-dihydrazid 28; salzsaures Salz 24; Dibenzal-Derivat 25; Di-o-oxybenzalderivat 25; Diaceton- u. Diacetessigesterderivat 26; trans-H.-disemicarbazid 26; Versuche zur Darst. des sekundären Hydrazids 27; trans-H.-diazid 27; Reaktion des letzteren mit Anilin 30; mit Wasser 32.
- 8 III —
- C₈H₈ON** Cyanbenzaldehyd, p-O. aus p-Aminobenzaldehyd (B. Rassow u. H. Gruber) 91, 348.
- C₈H₈O₄N** Nitrostyrol, 3,4,5-Trimethoxy-N. (F. Mauthner) 92, 199; 4-Oxy-3,5-dimethoxy-N. 200.
- C₈H₈ON₂** Oxydihydrochinoxalin, Amino-O. (E. Waldmann) 91, 194; Salze des Amino-O.s 195; Triacetylster 198; Oxydationsprodukte des 7-Aminooxy-O.s 200; Chlorhydrat des 7-Aminodi-O.s 200; Dibromaminodi-O. 201.
- C₈H₈O₄N₂** Oxydihydrochinoxalin, Darstellung von 7-O. (E. Waldmann) 91, 199.
- C₈H₈O₄N₂** Dinitrophenol, über 2,4-D. (R. Frh. v. Walther) 91, 260.
- C₈H₈ON** Aminoacetophenon, A.-chlorhydrat u. Hydrazin (A. Darapsky u. H. Spannagel) 92, 290; A.-azin 291.
- C₈H₈O₄N** Phenylglycin, zur Kenntnis des 2,4-Dinitro-Ph.s (E. Waldmann) 91, 190; Reduktion des 2,4-Dinitro-Ph.s 191; Äthylester des 2,4-Diazoxy-Ph.s 192.
- C₈H₈O₄N** o-Aminophenolcarbonsäuremethylster (α - u. β -Orthoform), über das Verhalten von Säuren (bzw. Säurechloriden) zu den isomeren o-A.n (E. von Meyer) 92, 263; Ameisensäure u. α -Orthoform 264; Essigsäure (Acetylchlorid) u. α - sowie β -Orthoform 266; Oxalsäure bzw. Oxalester u. Orthoform

- 267; Phtalsäureanhydrid u. Orthoform 269; Schwefelkohlenstoff u. Orthoform 270; Orthoform u. Carbonylchlorid 270; Methyl- u. Acetylderivat des α -Orthoforms 271; Diazanhydrid aus α - u. β -Orthoform 271.
- C₈H₁₀ON₂** Nitrosodimethylanilin, p-N. u. Diphenylhydrazin (O. Fischer) 92, 66; p-N. u. p-Bromphenylhydrazin 67; p-N. u. α -Methylphenylhydrazin 68; p-N. u. α - u. β -Naphthylhydrazin 71; p-N. u. Semicarbasid 71.
- C₈H₁₀ON₄** Benzolazodicyandiamidin (1-Phenyltriazon-2-carbaminomino-methan) (R. von Walther u. W. Grieshammer) 92, 252; Spaltung des B.s mit Salzsäure 253.
- C₈H₁₁O₂N₂** Succinylidiglycin, Darst. des S.s (Th. Curtius) 91, 21; Salze u. Ester des S.s 22.
- C₈H₁₁O₂N₄** Isonitrosoäthylmethylketazin (A. Darapsky u. H. Spannagel) 92, 288; Benzoyl-I. 288.
- C₈H₁₁O₂N₄** Hexahydrophenylen-1,4-dicarbaminsäure, Äthylester der trans-H. (Th. Curtius) 91, 29; Methylester 29; Benzylester 30.
- C₉-Gruppe.**
- C₉H₉O₃** Trimesinsäure, Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Ester der Tr. (Th. Curtius) 91, 85; Trihydrazid der Tr. 86; Tribenzal-Tr.-trihydrazid 87; Tr.-triazid 88; Trianilid der Tr. 89; Triazid u. Wasser 89.
Hemimellithsäure, Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Ester der H. (Th. Curtius) 91, 85; salz. H.-hydrazidhydrazid 92; freies H.-hydrazidhydrazid 93; Benzalderivat des letzteren 94; H.-hydraziazid 94; H.-hydrazianilid 95; Urethan aus H.-hydraziazid 95; Harnstoff aus H.-hydraziazid 96; Einwirkung von Hydrazinhydrat auf H. 100; Einwirkung von Jod auf H.-hydrazidhydrazid 101.
- C₉H₉O₄** Zimtaldehyd, Z.-nitrat (G. Reddellien) 91, 238; Z.-pikrat 240.
- C₉H₉O₅** Zimtsäure, 3,5-Dimethoxy-4-acetoxy-(α)-benzoylimino-Z.-anhydrid (F. Mauthner) 92, 200.
- C₉H₉N₃** Benzoacetodinitril, Abkömmlinge des B. (E. von Meyer) 92, 180; o-, p- u. m-Chlor-B. u. ihr Verhalten zu Säuren, Phenylhydrazin, Aldehyden usw. 180 ff.; p-Äthoxy-B. 183; p-Dimethylamino-B. 185; N-Phenyl-B. 191.
- C₉H₁₀O₃** Kresorsyessigsäure, p-Cl-m-Kr. (K. Frh. v. Walther und K. Demmelmeier) 92, 116; Salze 117; Methyl- u. Äthylester 118; Nitro-p-Cl-m-Kr. 119; p-Br-m-Kr. 128; Salze 129; Methyl- u. Äthylester 130; Nitro-p-Br-m-Kr. 130.
- C₉H₁₀O₄** Syringaaldehyd, zur Kenntnis des S.s (F. Mauthner) 92, 194.
Everninsäure, Darstellung der E. (O. Hesse) 92, 484; Acetyl-E. 484; Mononitro-E. 485; Dinitro-E. 486.
- C₉H₁₀O₅** Syringasäure, 3,6-Dimethoxybenzoyl-S. (F. Mauthner) 91, 187.
- C₉H₁₀N₄** Toluolazodicyandiamid (1-Tolyltriazon-2-cyanamidimid-methan), p-T. (R. von Walther u. W. Grieshammer) 92, 224; Salze 224; Methylderivat 225; Säurespaltung der Methylverbindung 225; Benzylderivat 227; Nitrobenzylderivat 227; o-T. 228; Methyl- u. Benzylderivat 229; m-T. 230; Methyl- u. Benzylderivat 230.
- 9 III —
- C₉H₉ON** Phenylcyanmethylketon, o-, p- u. m-Chlor-Ph. (E. von Meyer) 92, 181 ff.; Äthoxyderivat 184.
- C₉H₉O₂N** Benzozocarbonylmethyl (E. von Meyer) 92, 264, 265; Methyl-B. 267; Thiol-B. 270.

- C_7H_7ON Carbonyl- α -Orthoform (E. von Meyer) 92, 270.
 C_7H_7ON Phenyliminoisoxazolone, 4-Athoxy-Ph. (E. von Meyer) 92, 184.
 $C_7H_7O_2N$ Hippursäure, H. aus Benzamid u. Glykokoll (Th. Curtius) 91, 15.
 $C_7H_7O_2N$ Formyl- α - u. β -orthoform (E. von Meyer) 92, 264, 265.
 $C_7H_7O_2N$ Nitrotolylglycin, zur Kenntnis der N.e (W. Pollak) 91, 285; 1,2,4-N. 287; Salze u. Ester des 1,2,4-N.s 290 u. ff.; Verhalten des 1,2,4-N.s gegen Reduktionsmittel 292; bei höherer Temperatur, Bildung eines Piperazins 294; 1,4,2-m-N. 296; Salze desselben 296; 1,2,6-m-N. 297; Bleisalz 298; 1,2,5-p-N. 299; Salze 301; 1,2,5-Nitroso-N. 302; Ester des 1,2,5-p-N. 303, 304; 1,3,6-N. 304.
 $C_7H_7O_2N$ Amidotolylglycin (W. Pollak) 91, 294.

— 9 IV —

- $C_8H_9O_2NO$ 8-Keto-6-Chl-methyl-1,4-benzoxazin (R. Frh. v. Walther u. K. Demmelmeier) 92, 120.

 C_{10} -Gruppe.

- $C_{10}H_8O_2$ Naphtochinon, über die Einwirkung der drei isomeren Aminophenole auf α -N. (E. Grossmann) 92, 370; p-Oxy-2-anilido- α -N. 372; Methyl- u. Äthyläther des p-Oxyanilido- α -N.s 378, 379; Acetylderivat 380; Äthyläther des p-Oxy-2-acetanilido- α -N.s 382; Benzoylderivat des p-Oxyanilido- α -N.s 383; m-Oxy-2-anilido- α -N. 384; Methyl- u. Äthyläther desselben 385, 386; Benzoylverbindung 388; o-Oxyanilido- α -N. 387; Methyl- u. Äthyläther desselben 389.
 $C_{10}H_8O_2$ Thymochinon, gemischte Chinhydrone aus Th. u. den drei isomeren Dioxybenzolen (W. Siegmund) 92, 355; Th. u. Thymhydrochinon 359.
 $C_{10}H_{16}O$ Campher, C-nitrat (G. Redd elien) 91, 288.
 $C_{10}H_{16}O_2$ Sebacinsäure, Oxydation der S. (Th. Curtius) 91, 3.

— 10 III —

- $C_{10}H_9ON$ Amino- β -naphtol, Carbonyl- α -A. u. Abkömmlinge (E. von Meyer) 92, 258; Phenylcarbamino- α -A. 259.
 $C_{10}H_{11}O_2N_2$ Adipinylglycin, Darstellung des A.s aus Adipinsäuredihydrazid (Th. Curtius) 91, 13; Salze, Ester u. Amid 14.

 C_{11} -Gruppe.

- $C_{11}H_8O_2$ Oxynaphtoesäure, 3,6-Dimethoxybenzoyl-2,3-O. (F. Mauthner) 91, 185; Methyl ester 186.
 $C_{11}H_{10}O_4$ Trimethoxyphenylmethylcarbinol, Darstellung des 3,4,5-Tr.s (F. Mauthner) 92, 195; Oxydation desselben zu Trimethylgallacetophenon 196.

— 11 III —

- $C_{11}H_7O_2N$ Carbonyl- α -amino- β -naphtol (E. von Meyer) 92, 258; Methyl-, Äthyl-, Acetyl- u. Benzoylderivat des C.s 258 ff.; α - u. β -Chlor-C. 260, 261; Dichlor- u. Tetrachloracetyl-C. 261; Monobrom- u. Dibrom-C. 262; Mononitro- u. Nitroso-C. 263.
 $C_{11}H_{12}ON_2$ Antipyrin, p-Cl-m-kresotinsäures A. (R. Frh. von Walther u. W. Zipper) 91, 387.

 C_{12} -Gruppe.

- $C_{12}H_{10}N_2$ Azobenzol, Nitrat u. Pikrat des A.s (G. Redd elien) 91, 241.

$C_{11}H_{10}O_4$ Trimethoxyphenyläthylcarbinol, Darstellung des 3,4,5-Tr.s (F. Mauthner) 92, 197; Oxydation desselben zu 3,4,5-Tri-methoxyphenyläthylketon 197.

— 12 IV —

$C_{11}H_{10}ONCl$ Benzoyl-*s*-chloramylamin, B. u. Hydrazin (A. Darapsky u. H. Spannagel) 92, 296.

 C_{10} -Gruppe.

$C_{10}H_8O$ Fluorenol, Fl.-nitrat (G. Reddellien) 91, 237; Fl.-anil-pikrat 241.

$C_{10}H_8O$ Benzophenon, B.-nitrat (G. Reddellien) 91, 236; B.-anil-pikrat 241.

$C_{10}H_{11}N_2$ Benzolazomethananil (M. Busch u. W. Diets) 91, 227.
 $C_{10}H_{11}N_2$ Formylwasserstoff, F. aus Phenylhydrazonglyoxylsäure u. Phenylhydrazin (M. Busch, F. Achterfeldt u. R. Seufert) 92, 89.

$C_{10}H_{11}N_2$ Methenyldiphenylhydrazidin, zur Kenntnis des M.s (M. Busch u. W. Diets) 91, 225; Oxydation des M.s zu Benzol-azomethananil 227; M. u. Benzaldehyd 228; M. aus Formyl-phenylhydrazin u. Anilin 229.

$C_{10}H_{10}O_4$ Glucoprotocatechusäure, Synthese der Gl. (F. Mauthner) 91, 174, 178; Methyl ester der Tetraacetyl-Gl. 177.

— 13 III —

$C_{11}H_8O_4N_2$ 2,4-Dinitrodiphenyl-4'-carbonsäure, Ester der 2,4-D. (B. Linke) 91, 204; partielle Reduktion der 2,4-D. 205; totale Reduktion der 2,4-D. 206.

Darstellung der 2,4-Dinitrodiphenyl-3'-carbonsäure 208; Ester ders. 209; partielle Reduktion ders. 210; totale Reduktion 211.

$C_{11}H_{11}ON$ Benzimid, 3,6-Dimethoxy-B. (F. Mauthner) 91, 182.

 C_{10} -Gruppe.

$C_{10}H_{10}$ Benzil, B.-nitrat (G. Reddellien) 91, 237.

$C_{10}H_{11}$ Stilben, St.-pikrate (G. Reddellien) 91, 244.

— 14 II —

$C_{11}H_8O_2$ Phenanthrenochinon, Ph.-nitrat (G. Reddellien) 91, 237.

$C_{11}H_{10}O_2$ Benzoylbenzoesäure, über das Verhalten der *p*-Dimethyl-amino-*o*-B. u. verwandter Substanzen gegen salpetrige Säure (O. Fischer) 92, 54; Bildung von Nitrodimethylamino-B. 55; Überführung der Dimethylamino-B. in Dimethylamino-benzylbenzoesäure 57; in *p*-Dimethylanilinphthalid 58.

$C_{11}H_{11}O_2$ Benzylbenzoesäure, Darstellung der Dimethylamino-B. (O. Fischer) 92, 57; Nitrodimethylamino-B. 58.

$C_{11}H_{11}N$ Diphenyläthylenimin (A. Darapsky und H. Spannagel) 92, 295.

$C_{11}H_{11}N_2$ Diphenyläthylendiamin, Bildung von D. (A. Darapsky u. H. Spannagel) 92, 289.

— 14 III —

$C_{11}H_{11}O_2N$ Benzilmonoxim, B. u. Hydrazin (A. Darapsky u. H. Spannagel) 92, 288; Hydrazon 288; Reduktion dess. zu *meso*-Diphenyläthylendiamin 289; Hydrazon u. Hydroxylamin 289.

$C_{11}H_{11}NOCl$ Diphenylchloräthylamin, Chlorhydrat des D.s (A. Darapsky u. H. Spannagel) 92, 299; Benzoyl-D. 294; D.-chlorhydrat u. Hydrazin 205.

$C_{11}H_{11}ON$ Diphenyloxäthylamin, D. u. Phosphorpentachlorid (A. Darapsky u. H. Spannagel) 92, 298.

C₁₁-Gruppe.

$C_{11}H_{11}$ Methylantracen, zur Kenntnis des β -M.s (O. Fischer) 92, 49; Chlorieren des M.s 49; Bromieren des M.s 51; Reduktion des M.s 51; Verhalten des β -M.s gegen Salpetersäure, Überführung in β -Methylanthrachinon u. Anthrachinoncarbonsäure 52.

— 15 II —

$C_{11}H_8O_2$ Anthrachinoncarbonsäure, zur Kenntnis der β -A. (O. Fischer) 92, 49; Darstellung der β -A. 53; Salze der β -A. 53.

$C_{11}H_8O_7$ Solorol, Darstellung des S.s (O. Hesse) 92, 448; Acetyl-S. 444.

$C_{11}H_8O_6$ Glucometazocumarin, Synthese des Gl.s (F. Mauthner) 91, 174, 176; Tetracetyl-Gl. 176.

— 15 III —

$C_{11}H_{11}O_2Cl$ Di-p-Cl-m-kresylcarbonat (B. Frh. von Walther u. K. Demmelmeier) 92, 118; Bromderivat des Kresylcarbonats 127; Ester 127.

$C_{11}H_9ON_2$ Dimethylaminodiazoxymethylaminobenzol, Darst. von p-D. (O. Fischer) 92, 68; Reduktion des p-D.s 69.

$C_{11}H_9O_2N_3$ Benzol-1,3,5-tricarbaminsäuretriäthylester (Th. Curtius) 91, 90; Versuche, aus B. durch Spaltung mit Salzsäure salz. s-Triaminobenzol zu gewinnen 90.

C₁₀-Gruppe.

$C_{10}H_{11}N_2$ Diphenyldihydropyrazin (A. Darapsky u. H. Spannagel) 92, 290.

— 16 III —

$C_{10}H_7O_2N$ Dimethylanilinphthalid, Darst. des D.s (O. Fischer) 92, 58; Überführung in Nitrosomonomethyl- u. Nitroso-D. 59, 60.

$C_{10}H_7ON_2$ Anhydro-bis-phenacylamin (A. Darapsky und H. Spannagel) 92, 291.

C₁₇-Gruppe.

$C_{17}H_{15}O$ Dibenzalacetone, D.-pikrat (G. Reddelien) 91, 240.

$C_{17}H_{15}O_2$ Evernsäure, Vorkommen der E. (O. Hesse) 92, 481; Salze 481 ff.; Diacetyl-E. 483.

— 17 III —

$C_{17}H_{15}O_2N$ Äthylolinolinumpikrat (B. Frh. von Walther) 91, 381.

C₁₅-Gruppe.

$C_{15}H_{13}O_2$ Proto- α -lichesterinsäure, Darst. der Pr. (O. Hesse) 92, 480, 481.

— 18 III —

$C_{15}H_{11}O_2N$ Naphtalin-2-indolindigo (A. Jolles) 92, 206.

38*

$C_{18}H_{16}O_2N_2$ Oxalyl-bis-Orthoform (E. von Meyer) 92, 266, 269; Diacetyl-O. 288; Dibenzoyl-O. 288.

$C_{18}H_{17}O_2N$ 4-Cymol-2-indolindolignon (A. Jolles) 92, 208.

 C_{17} -Gruppe.

$C_{17}H_{22}ON_2$ Cinchonin, p-Cl-m-kresotinsäures C. (R. Frh. von Walther u. W. Zipper) 91, 388.

 C_{16} -Gruppe.

$C_{16}H_{18}O_6$ 4',5'-3,4,5-Pentamethoxychalkon (F. Mauthner) 92, 198.

- 20 III -

$C_{16}H_{14}O_2S$ Naphtholsulfid, über β -N. u. Isosulfid II. (O. Hinsberg) 91, 807; Iso-N. 807; Di- β -naphthalinsulfon-iso- β -N. 809; Überführung des β -N.s in β -Naphtholsulfoxyd 809; Dehydro- β -N. 812; Halbchinoid Verbindung 816; Dehydronaphtholsulfon 818; Reduktion des letzteren zu β -Dinaphtol 820; zu Iso- β -naphtholsulfon 821; Anhydrid des letzteren 828.

$C_{16}H_{21}O_2N_2$ Chinin, p-Cl-m-kresotinsäures Ch. (R. Frh. von Walther u. W. Zipper) 91, 387.

 C_{15} -Gruppe.

$C_{15}H_{20}O_6$ 3',4',5'-3,4,5-Hexamethoxychalkon (F. Mauthner) 92, 198.

 C_{14} -Gruppe.

$C_{14}H_{20}O_6$ Physodylsäure, Vorkommen der Ph. (O. Hesse) 92, 488.

 C_{13} -Gruppe.

$C_{13}H_{22}O_6$ Solorinsäure, Darst. der S. (O. Hesse) 92, 441; Acetyl-S. 442; Monobenzoyl-S. 442.

$C_{13}H_{24}O_7$ Solorinol, Darst. des S.s (O. Hesse) 92, 442; Hydro-S. 445.

- 24 III -

$C_{12}H_{18}O_7N_2$ Phtalo-bis- α -Orthoform (E. von Meyer) 92, 269.

 C_{11} -Gruppe.

$C_{11}H_{14}O_6$ Cornicularin, Darst. d. C.s (O. Hesse) 92, 458, 468.

 C_{10} -Gruppe.

$C_{10}H_{16}O_6$ Cladonin, Darst. des Cl.s (O. Hesse) 92, 455, 463.

 C_{11} -Gruppe.

$C_{11}H_{20}O_{14}$ Gyrophorsäure, Darst. der G. (O. Hesse) 92, 465.

 C_{10} -Gruppe.

$C_{10}H_{22}O_{14}$ Solorsäure, Darstell. der S. (O. Hesse) 92, 446, 466; Veresterung der S. 447.

